Populäre Naturlehre

mit besonderer Rücksicht auf die

Chemie und verwandten Wissenschaften.

Von

M. Becquerel,

Mitglied der Akademie und erster Professor am naturgeschichtlichen Museum in Paris, Mitglied der königl. Societät in London, der Akademie in Berlin und vieler gelehrten Gesellschaften.

In neun Theilen,
mit einer Menge von Abbildungen.

Aus dem Französischen
von
Professor G. Kißling.

Achter Theil.
Mit Tafel XI. u. XII.

Herausgegeben von der „Gesellschaft zur Verbreitung guter und wohlfeiler Bücher.“

Stuttgart, 1845
Verlag von Scheible, Rieger & Sattler.
(Preis pro Theil 18 kr. oder $4^1/_2$ ggr.)

Von den Metallen.

Zirkonium.

Das Zirkonium ist das Radikal der Zirkonerde. Es erscheint, wenn es durch das chemische Verfahren hergestellt wird, in Gestalt kleiner Massen eines kohlenschwarzen Pulvers, das eine Cohärenz hat, wodurch es unter dem Glätter einen dunkelgrauen Glanz annehmen kann. Es ist ein schlechter Leiter der Elektricität und mithin der Wärme.

Atomgewicht	O = 100	. . .	420,20
	2H = 1	. . .	33,67

Das Zirkonium erhielt man krystallisirt in glänzenden Lamellen durch das für die Gewinnung des Siliciums beschriebene elektrochemische Verfahren; wir verweisen unsere Leser darauf. Um zu verhindern, daß es sich nicht in Zirkonerde verwandle, muß man die nämlichen Vorkehrungen wie zur Erhaltung des Siliciums treffen.

Thorium.

Dieser Körper, das Radikal der Thorerde, zeigt sich in Gestalt eines grauen und schweren Pulvers, dem man einen Metallglanz geben kann.

Atomgewicht	O = 100	. . .	744,90
	2H = 1	. . .	59,83

Es ist sehr wahrscheinlich, daß, wenn man eine Auflösung von Chlorthorium der Wirkung eines Stromes in einem Apparate unterwirft, der dem-

jenigen ähnlich ist, mit welchem man das Silicium und Zirkonium erhält, man das Thorium gleichfalls bekommen würde.

Yttrium.

Dieses Metall ist das Radikal der Yttria, die man aus einem Minerale Namens Gadolinit gewinnt, und welche eine Zusammensetzung von Eisenoxydul und Ceriumoxydul ist. Bis jetzt hat es noch nicht mit Hülfe elektrischer Kräfte gewonnen werden können, die von sehr energischen Apparaten herrühren; seine Reduktion ist aber vermittelst unserer einfachen, früher beschriebenen Apparate sehr leicht.

Arsen.

Dieser Körper kommt in der Natur bald im metallischen Zustande, bald mit dem Schwefel und den Metallen oder auch mit den Erden und den Metalloxyden verbunden, häufig vor. Er kommt in Dämpfen aus mehreren Vulkanen und sublimirt sich:

Dichtheit im reinen Zustande	5,70
Dieselbe der Glühhitze in einer porzellanenen Röhre ausgesetzt, sodann abgekühlt . .	5,959
Specifische Wärme (Regnault)	0,08140
Schmelzungspunkt	180°
Atomgewicht { O = 100	470,04
Atomgewicht { 2H = 1	37,67

Die elektrischen Kräfte reduziren arsenhaltige Zusammensetzungen äußerst leicht. Das Verfahren ist so einfach, daß wir es nicht bloß in wissenschaftlicher Beziehung, sondern auch aus dem Gesichtspunkte des Nutzens in Fällen der Vergiftung, kennen lehren wollen. Die einfachen elektrochemischen Apparate verschaffen in kurzer Zeit eine gewisse Menge Arsen. Edm. Davy richtet seinen Apparat zu Reduzirung des Arsens in den metallischen Zustand auf folgende

Weise ein: Er nimmt eine Zink- und eine Platinplatte, die erste besteht aus einem dünnen Blatte, der zweiten gibt er die Gestalt eines Tiegels oder eines Löffels. Wenn man die Zersetzung einer Lösung bewerkstelligen will, welche Arsen oder sogar eine andere Metalllösung enthält, so thut man einige Tropfen Säure daran, bringt das Ganze in den Platinlöffel, und taucht die vorläufig mit dem Platin in Contakt gebrachte Zinkplatte hinein; gleich darauf setzt sich das Arsen an den Wänden des Platins, dem negativen Pole des Volta'schen Paares ab. Der Platinlöffel ist dazu bestimmt, die Auflösung zu concentriren. Will man mit arsensauren Kalken, mit Arsensäure, mit Schwefelarsen operiren, so muß man sie vorläufig mit Salpetersäure behandeln. Diese Vorbereitung macht man mit dem rothen Schwefelarsen auf folgende Weise: Man nimmt eine gewisse Menge dieser Zusammensetzung, pulverisirt sie und bringt eine kleine Menge derselben mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure in den Platinalöffel, dessen Temperatur man erhöht, um die Zersetzung des Sulfürs zu bewerkstelligen, und sodann die überschüssige Säure fortzuschaffen; man thut einige Tropfen Salzsäure daran und die Reduktion des Arsens beginnt in dem Augenblicke, wo das Eintauchen des Zinks stattfindet. Die Arsenkiese müssen auf dieselbe Weise behandelt werden.

Die arsensauren Kupfer verlangen eine andere Behandlung. Die Zusammensetzung wird in einigen Tropfen Salzsäure aufgelöst und man erhitzt sie sodann in dem Platinalöffel. In dem Augenblicke, wo sich die Volta'sche Wirkung zeigt, wird das Arsen reduzirt; wenn man aber mit verdünnter Salpetersäure operirt, sie kochen läßt, und Wasser genug daran thut, um eine Auflösung zu bewerkstelligen, so wird das Kupfer allein reduzirt. Wenn man den Contakt mit dem Zinke aufhebt, so wird das Kupfer durch

die überschüssige Säure wieder aufgelöst; erhält man den Contakt des Zinks, so bildet das Arsen einen Kreis auf dem Platin, während das Kupfer sich außerhalb desselben zeigt.

Will man das auf einem Platinblatte präcipitirte Arsen beisammen haben, so bringt man dieses Blatt in eine an einem Ende verschlossene Röhre und erhitzt mit der Weingeistlampe; das Arsen sublimirt sich sogleich. Durch dieses Verfahren beträgt die Menge Arsen, die sich an das Platin hängt, bisweilen weniger als ein halbes Milligramm, und man kann durch dieses Verfahren zehnmal geringere Mengen erhalten. Man wendet mit Vortheil den Tiegel an, wenn er inwendig mit einer sehr dünnen Goldschichte bekleidet ist; in diesem Falle wird die Goldfarbe durch die düstre stahlgraue Farbe des Arsens verhüllt. Wenn man zu diesen Kennzeichen den Knoblauchgeruch, den man wahrnimmt, wenn man den Löffel der Einwirkung der Wärme aussetzt und die Unlöslichkeit des Bodensatzes in concentrirter Salzsäure hinzuthut, so hat man alle dem Arsen eigenthümlichen Eigenschaften. Dieses ganz elektrochemische Verfahren könnte in Fällen der gerichtlichen Arzneikunde angewandt werden, wo man das Dasein sehr schwacher Arsenmengen nachzuweisen wünschen könnte.

Chrom.

Das Chrom ist zum ersten Male im Jahre 1797 in einem sibirischen Metalle, das chromsaures Blei genannt wird, entdeckt worden.

Dichtheit		. . . .	5,9
Atomgewicht	O = 100	. . . .	351,82
	2H = 1	. . . .	28,19

Richter hat behauptet, daß es in einem sehr schwachen Grade magnetisch sei. Es ist sehr feuerbeständig; man kann es nicht als Bodensatz erhalten.

Wir haben noch nicht den Versuch gemacht, das Chrom vermittelst elektrochemischer Apparate zu reduziren; wahrscheinlich ist es aber, daß man es mit Hülfe des Chromchlorürs dahin bringen könnte. Man könnte mit dem schwefelsauren im Wasser löslichen Chromoxyd, so wie mit dem salpetersauren Chrome operiren, das grün ist und sich leicht auflöst.

Molybdän.

Man gewinnt gewöhnlich dieses Metall aus dem Schwefelmolybdän, das Aehnlichkeit mit dem Wasserblei hat. Es ist brüchig; es leitet die Elektricität und wird an der Luft nicht verändert.

Dichtheit	. . . .	8,611
Specifische Wärme	. . . .	0,07218
Atomgewicht	O = 100 . . .	598,62
	2H = 1 . . .	47,96

Um es mit Hülfe der Elektricität zu erhalten, muß man mit Lösungen von Zusammensetzungen dieses Metalls, die am leichtesten zu zersetzen sind, operiren.

Wolfram.

Dieser Körper ist einer von den constituirenden Stoffen eines Minerals, das Wolfram heißt; man erhält es in der Chemie im Zustande eines stahlgrauen Pulvers. Zusammengeklümpert ist es so hart, daß es die Feile kaum angreift; es ist spröd, hat einen krystallinischen Bruch und ist schwerer zu schmelzen, als das Mangan.

Dichtheit	. . . .	17,22 bis 17,60
Specifische Wärme	. . . .	0,03636
Atomgewicht	O = 100 . . .	1183,0
	2H = 1 . . .	94,80

Man hat sich nicht damit befaßt, es auf eine elektrochemische Weise zu erhalten.

Antimon.

Das Antimon unterscheidet sich von den vorhin beschriebenen Metallen dadurch, daß es in der Natur im metallischen Zustande vorkommt; man findet es auch bisweilen als Oxyd, am häufigsten aber als Sulfür.

Nach Hauy leiten sich seine Formen vom Oktaeder ab.

Dichtheit	. . . .	6,602 bis 6,56
Specifische Wärme	. . . . .	0,0507
Schmelzungstemperatur	. .	400°
Atomgewicht	O = 100 .	806,15
	2H = 1 .	64,62

Um dieses Metall durch das elektrochemische Verfahren zu erhalten, muß man die verschiedenen Lösungen dieser Zusammensetzung, welche trüb werden, wenn man sie mit Wasser verdünnt, und durch das Eisen und das Zink, welche das Antimon im metallischen Zustande aus denselben niederschlagen, zersetzt werden, dem Versuche unterwerfen.

Tellur.

Dieses sehr seltene Metall ist bis jetzt nur in einigen Goldbergwerken Siebenbürgens, in Verbindung mit Gold und Silber und bisweilen mit Kupfer und Blei verbunden gefunden worden.

Dichtheit	nach Müller	6,115
	„ Magnus	6,1379
Specifische Wärme	Dulong . . .	0,0912
	Regnault . .	0,05155
Atomgewicht	O = 100 . . .	801,76
	2H = 1 . . .	64,25

Es ist beinahe bei demselben Grade schmelzbar, wie das Antimon und kann nicht destillirt werden.

Das Tellur hat eine Farbe, die beinahe der des Antimons ähnlich ist; an der Luft brennt es mit

einer lebhaften, bläulich grünen Farbe und verbreitet einen starken weißen Rauch.

Ritter hat zuerst bemerkt, daß, wenn das Tellur den negativen Pol einer Säule bildet, der sich entwickelnde Wasserstoff mit dem Metalle verbinde; man erhält auf diese Weise tellurhaltiges Wasserstoffgas und ein hellbraunes Präcipitat, welches Ritter selbst für Tellurwasserstoff hielt; Magnus hat aber gefunden, daß dieses Präcipitat nichts anderes sei, als Tellur in dem Zustande einer sehr großen Zertheilung, und daß es keinen Wasserstoff enthalte.

Tantal.

Man erhält das Tantal in Gestalt eines schwarzen Pulvers, das unter dem Glätter metallischen Glanz und eine eisengraue Farbe annimmt. In diesem Zustande leitet es die Elektricität schlecht. Es brennt in der Luft unter der Rothglühhitze und verwandelt sich alsdann in Tantalsäure. Als Berzelius bemerkt hatte, daß das pulverige Tantal die Eigenschaft nicht besitze, die Elektricität zu leiten, während das Sulfür dieses Metalles sie hat, so kam er auf den Gedanken, die Natur der gelblichen Kruste zu untersuchen, welche die erhaltene zusammengeklümperte Materie überzieht, wenn man die Tantalsäure einer hohen Temperatur in einem mit Gestiebe ausgeschlagenem Tiegel unterwirft. Er hat gefunden, daß diese Säure nur oberflächlich da reduzirt wird, wo sie mit der Kohle im Contakte ist, und daß die gelbliche Kruste nur Tantal ist. Dieses letztere leitet die Elektricität wie die metallischen Substanzen. Daher ist das Tantal in Pulver dieser Fähigkeit wegen des hohen Grades der Zertheilung seiner Theile beraubt. Die Versuche sind mit dem Multiplikator angestellt worden.

Atomgewicht	$O = 100$	. . . . . .	1153,72
	$2H = 1$	. . . . . .	92,45

Um dieses Metall durch das elektrochemische Verfahren zu erhalten, muß man, wie bei dem Tellur, mit löslichen Zusammensetzungen dieses Metalles operiren, in welche man einen elektrischen Strom gehen lassen kann. Wir rathen, nicht das Chlortantal, das sich bei dem Contakte mit dem Wasser zersetzt und sich in Tantalsäure verwandelt, sondern Fluortantal zu nehmen, das im Wasser löslich ist.

Titan.

Wegen seines Vorkommen in den primitiven Formationen und im vulkanischen Boden, muß das Titan in der Elektrochemie sorgfältig untersucht werden.

Atomgewicht	O = 100	303,66
	2H = 1	24,33

Um das Titan vermittelst der elektrischen Kräfte zu erhalten, muß man Chlortitan anwenden, das man dadurch bereitet, daß man die Titansäure in der Salzsäure auflöst. Es bildet sich ein saures und ein basisches Salz. Das schwefelsaure Titan kann auch dazu dienen, man darf es aber nicht mit Wasser verdünnen, denn in diesem Falle wird das Salz präcipitirt.

Elektropositive Metalle, welche vorzüglich die Rolle elektropositiver Elemente in salzigen Verbindungen spielen.

Gold.

Dieses Metall findet sich fast in allen Theilen der Erde; häufiger kommt es aber in den warmen Gegenden als anderswo vor.

Gahn behauptet, daß es keine Kiese gebe, die dasselbe nicht enthalten. Das Vorkommen dieses Metalles in diesen Zusammensetzungen ist oft die Ursache ihrer Zersetzung, weil sie ein Volta'sches Paar

bilden. In dem Verhältnisse, als sich die Kiese zersetzen, wird das Gold von den Wassern mit fortgenommen, und vermischt sich mit dem Sande, der alsdann den goldhaltigen Sand bildet, woraus man das Gold durch das Waschen erhält.

Das Vorkommen des Goldes in gewissen Kiesen, wie zu Berezow in Sibirien, hilft dergestalt zu der Zersetzung, daß wir bei unserer durch die Challanches (Berge von Allemont in der Dauphiné) auf dem Boden Kiese in Zersetzung herum liegen sahen, welche ganz das Aussehen von denen zu Berezow hatten. Wir setzten voraus, daß das Gold an dieser Zersetzung Theil habe. Als wir sie auch wirklich zerrieben und dem Waschen unterworfen hatten, so erhielten wir auf dem Boden des agatnen Mörsers Goldflimmer. Wir empfehlen dieses Verfahren jedesmal, wenn man sich von dem Dasein des Goldes oder selbst von Metalltheilchen in den Erzen überzeugen will.

Das Gold ist bis jetzt im metallischen Zustande als Staub, als Flimmer, als Dendriten, Fasern, in Körnern und in mehr oder minder beträchtlichen Massen gefunden worden.

Dichtheit, je nachdem es mehr oder weniger zusammengepreßt worden		19,4 bis 19,65
Specifische Wärme (Dulong und Petit)		0,0298
Atomgewicht	O = 100	1243,01
	2H = 1	99,60

Das Gold oxydirt sich bei keiner Temperatur. Ehemals behauptete man, daß der Purpurstaub, den man erhielt, wenn man die Entladung einer Voltaschen Batterie in einen feinen Golddraht geben ließ, ein Oxyd sei; es kann dem aber nicht so sein, weil der purpurartige Staub sich auch dann erzeugt, wenn der Versuch in dem Wasserstoffgase angestellt wird. Auf der andern Seite ist wenig Wahrscheinlichkeit

vorhanden, daß sich das Gold in Folge der Entladung bei einer Temperatur wie die ist, welche in diesem Falle eintritt und bei welcher es gewöhnlich reduzirt wird, oxydiren könne. Das purpurfarbige Pulver ist daher nichts anders als Gold im Zustand einer außerordentlich großen Zertheilung.

Wenn das Gold mit einem oxydirbaren Metalle legirt ist, so enthält der Purpurstaub das Oxyd dieses Metalles; dadurch wird es gerade möglich, zu erkennen, ohne Auflösungen zu bewerkstelligen, ob das Gold mit dem oder dem Metalle legirt sei.

Die Goldlösungen werden in den einfachen, elektrochemischen Apparaten sehr leicht zersetzt.

Elektrochemische Versuche mit den Goldauflösungen im Königswasser.

Wir wollen eine Goldauflösung nehmen und sehen, wie die Wirkung eines einfachen Apparates das Dasein dieses Metalles verrathen könne. Dieses letztere kann allein in der Auflösung oder auch mit andern Metallen vermischt in derselben sein. Nehmen wir den ersten Fall. Wenn man in 2 oder 3 Centiliter Wasser einen einzigen Tropfen Goldauflösung fallen läßt und in dasselbe ein Zink- und Platinpaar taucht, so überzieht sich das Zink mit einem braunen Präcipitat metallischen Goldes und das Platin behält seinen Glanz. Eben so ist es, wenn man statt des Platins einen amalgamirten Kupferdraht nimmt, trotz der Verwandtschaft des Quecksilbers mit dem Golde. Es verhält sich aber nicht mehr so, wenn das oxydirbare Metall von dem andern durch eine thönerne Scheidewand, die mit einer nicht wirkenden Flüssigkeit angefüllt ist, getrennt wird: man nimmt eine mit einer Veröhrung versehene Flasche und gießt eine concentrte Kochsalzlösung hinein; in die Veröhrung bringt man die Röhre eines gläsernen Trichters, dessen Ende mit feuchtem Thone angefüllt und

mit Leinwand umwickelt ist. Man thut in den Trichter die dem Versuche unterworfene Goldlösung. Nun nimmt man eine gläserne Röhre, in welche man einen feinen Platindraht bringt, welcher um einige Millimeter über das Ende hervorragt, welches sodann mit der Lampe angelöthet wird. Der angelöthete Theil wird in die Probelösung getaucht, während das freie Ende des Drahtes, der an das andere Ende geht, mit einer Zinkplatte in Verbindung gesetzt wird, die in das Salzwasser eintaucht. In demselben Augenblicke beginnt die elektrochemische Wirkung und das Gold schlägt sich auf dem Ende des Platinadrahtes nieder, der in die Goldlösung eintaucht. Wenn der Theil dieser Lösung, der mit dem Drahtende im Contakte ist, all sein Gold abgetreten hat, so tritt der anstoßende Theil an seine Stelle und so fort, bis die Zersetzung vollendet ist, so daß sich die ganze in Auflösung befindliche Goldmenge auf einer sehr kleinen Oberfläche zu Boden setzt. Man kann also nicht bloß das Dasein einer sehr geringen Menge Goldes in einer Auflösung erkennen, sondern dieselbe sogar sammeln. Von dem Augenblicke an, wo die Operation beendigt ist, was sehr leicht vermittelst eines zweiten Platindrahtes erkannt werden kann, den man in die Kette als Probedraht bringt, und der sich nicht mit Gold überzieht, wenn die Operation beendigt ist, schneidet man den Draht der Röhre gleich ab, sodann wägt man ihn; man löst das Gold durch verdünntes Königswasser auf, wägt den Draht aufs Neue und die Differenz gibt das Gewicht des Goldes. Unter dem Versuche muß man darauf achten, daß der Draht die Wand der Trichterröhre nicht berühre, damit nicht irgend ein Goldtheilchen dem Glase adhärire. Wenn einige von diesen Theilchen in die Röhre fallen, so sammelt man sie und legt zu dem Ende einen kleinen Papierstreifen auf den Thon, damit sie sich auf demselben ab-

setzen können. Die Röhre, welche den Platindraht enthält, ist an einer horizontalen Stange befestigt, die drang längs einem senkrechten Fuße hin und her geschoben werden kann, um sie nach Belieben höher oder niederer zu stellen. Man vermeidet jeden Verlust an Gold dadurch, daß man an das Ende des Drahtes eine Platinakapsel von einem sehr kleinen Durchmesser befestigt, deren äußere Oberfläche gefirnißt ist, damit das Gold, das sich inwendig präcipitirt, ganz gesammelt werden könne.

Wir wollen jetzt die Fälle untersuchen, wo das Gold in einer Auflösung mit andern Metallen vermischt ist, und sehen, ob es nicht möglich wäre, dasselbe allein durch das Zusammenwirken der elektrischen Kräfte und der Verwandtschaften zu bekommen. Als wir diese Aufgabe zu lösen suchten, sind wir auf einige allgemeine Principien geführt worden, welche bei dem Ausscheiden der Metalle vermittelst der elektrischen Kräfte zu Hülfe genommen werden können. Wir haben zwei Fälle zu erwägen. In dem ersten sind die Metalle im Königswasser aufgelöst, in dem zweiten in einem alkalinischen Supersulfür. Denken wir uns ein oxydirbares Metall mit einem andern, das es wenig oder gar nicht ist, in irgend einer Flüssigkeit aufgelöst; will man dieses letztere von dem andern vermittelst des Apparates trennen, der aus einem Paare und einer nicht sehr gebrannten irdenen Scheidewand besteht, so ist es begreiflich, daß, wenn man in diese Absonderung die metallische Auflösung, und in das Gefäß, in welches sie eintaucht, eine Auflösung von gleicher Dichtheit, welche sich nur dadurch unterscheidet, daß sie nicht das Metall enthält, das man gewinnen will, schüttet, keine Endosmose stattfinde, oder daß sie wenigstens außerordentlich schwach sei. Darin besteht großentheils der Erfolg der Operation. Nehmen wir wirklich zum Volta'schen Paare eine Platinaplatte, und eine Platte von einem oxydirba-

ren Metalle und stellen wir die Verbindung zwischen den beiden Platten her, so wird von dem Augenblicke an, wo das Paar zu funktioniren anfängt, das nicht oxydirbare Metall in Folge der Oxydirung des andern allein oxydirt. Wir sagen, es werde allein oxydirt, denn wäre es anders, so würde sich auf jeder Platte irgend ein Theil des oxydirbaren Metalles befinden, weil die eine ganz daraus gebildet und die andere damit überzogen sein würde; es würden also daraus zwei gleiche elektrische Ströme in umgekehrter Richtung, und demnach keine zersetzende Wirkung entstehen. Es könnte jedoch geschehen, daß das nicht oxydirbare Metall bei seinem Niederschlage einen Theil des anderen Metalles so mit sich risse, daß es eine Verbindung der beiden Metalle in bestimmten Verhältnissen bildete. Es wäre ferner möglich, daß man wegen der Verwandtschaft der beiden Metalle zu einander nicht das ganze nicht-oxydirbare Metall präcipitiren könnte; der Versuch soll entscheiden.

Scheidung des Goldes aus einer Auflösung, welche Kupfer, Eisen oder Blei enthält.

Man nimmt eine Auflösung von Gold und Kupfer im Königswasser, womit man ein Gefäß anfüllt, in welchem sich eine Scheidewand von gebrannter Erde befindet, welche bloß eine Kupferlösung in derselben Flüssigkeit beinahe in dem nämlichen Grade der Concentrirung enthält. In diese Auflösung taucht eine Kupferplatte, in die andere eine Platinplatte. Das Kupfer wird unmittelbar unter Bildung eines Chlorürs angegriffen. Der elektrische Strom, welcher daraus entsteht, hat eine hinreichende Intensität, um das Chlorgold zu zersetzen; das Gold wird auf der Platinplatte präcipitirt, und obgleich diese Farbe

gelb etwas röthlich ist, so verändert sie die kochende Salpetersäure nicht und löst kein Kupfer auf.

Bei einem Versuche, den wir anstellten, um uns zu versichern, ob wirklich Kupfer da sei, haben wir Königswasser und sodann Ammoniak angewandt, und so gelb auch die Auflösung war, so ist sie doch vollkommen farblos geworden und ist es geblieben, so daß das Gold keine wahrnehmbare Spuren von Kupfer enthielt.

Der Versuch mußte wiederholt werden, um mit Genauigkeit die Menge Gold zu bestimmen, die man aus einer Auflösung gewinnen könne, welche eine gegebene Menge Gold enthielt.

Man that in eine concentrirte Lösung von Chlorkupfer eine Auflösung, welche 0,032 Gr. Gold enthielt und bekam folgende Resultate:

Platinplatte vor dem Versuche . .	0,224 Gr.
Dieselbe nach dem Versuche . . .	0,255 „
Gewonnenes Gold	0 031 „
Verlust an Gold	0,001 „

Dieser Verlust an Gold kann entweder von der Behandlung oder von dem Uebergange einer kleinen Menge der Auflösung durch die Wände der Scheidewand herrühren.

Gold und Eisen, Gold und Blei können auf die nämliche Weise ausgeschieden werden; wenn aber die Auflösungen zu gleicher Zeit eine gewisse Menge von Metallen enthielten, so würde die zu Bewerkstelligung einer Scheidung des Goldes vom Kupfer, vom Blei oder vom Eisen in Anwendung gebrachten Principien, abermals ihre Dienste leisten.

Zu diesem Ende würde man eine Auflösung der drei ersten Metalle in den nämlichen Verhältnissen so zubereiten, daß man eine Auflösung beinahe von derselben Dichtheit, wie die erste bekäme und den Versuch wie früher einrichten, indem man mit einem Platin- und Kupferpaare operirt, weil der Strom,

welcher aus der Reaktion der Goldauflösung auf das Kupfer entsteht, einen Strom hervorbringen würde, der nur die erforderliche Kraft haben würde, um das Chlorgold zu zersetzen.

Osmium.

Dichtheit, ungefähr	. . . .	10
Atomgewicht	0 = 100	1244,49
	2H = 1	99,72

Das Osmium, das durch die elektrochemische Reduktion mit dem Quecksilber erhalten wird, ist sehr verbrennbar; denn an einem Punkte in Brand gesteckt, fährt es unter Bildung von Osmiumsäure, die sich, ohne einen Rückstand zu lassen, verflüchtigt, zu brennen fort.

Iridium.

Dieses Metall findet sich, wie das letztere in dem Platinerze. Das Erz von Nischne-Tagilsk im Ural enthält 3 bis 5 Procent davon. Man betrachtet es als einen der feuerbeständigsten Körper in der Natur, und man hat es nur dadurch zum Schmelzen gebracht, daß man einen Draht der Wirkung der Entladung einer kräftigen elektrischen Batterie aussetzte. Children, dem man diesen Versuch verdankt, hat es auf diese Weise in sehr glänzenden, obgleich noch etwas porösen weißen Kügelchen erhalten.

Dichtheit nach Children	. . . . . .	18,68
Dieselbe von dem pulverartigen Metalle (Berzelius)	. . . .	15,683
Atomgewicht	0 = 100	1233,50
	2H = 1	98,84

Platin.

Dichtheit zwischen . . . . 21 und 22

Dichtheit	(Wollaston)	21,53
	(Klaproth)	21,74
	(Berzelius)	21,45
Specifische Wärme (Dulong)	. .	0,0314
Dieselbe; gewalzt (Regnault)	. .	0,03243
Atomgewicht	O = 100 . . .	1233,50
	2H = 1 . . .	98,84

Es ist bei der gewöhnlichen Hitze der Oefen, sogar bei einem großen und starken Feuer unschmelzbar, es wird aber weich und fähig geschweißt zu werden. Die Platindrähte werden, selbst wenn sie eine ziemlich große Dicke haben, geschmolzen, wenn man sie in die Kette einer Volta'scheu Säule mit großer Oberfläche bringt. Sie schmelzen sogar, wenn man sie in eine Alkoholflamme bringt, die von einem Strome von Sauerstoffgas gespeist wird, oder auch, wenn sie der eines Löthrohrs mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas ausgesetzt werden. Wenn das Platin geschmolzen ist, so geräth es bei geeigneter Temperatur ins Kochen und sprüht Funken, wie glühendes Eisen. Wendet man statt des Alkohols den Aether an, so bringt man es dahin, dicke Platindrähte zu schmelzen und erbsengroße Metallkügelchen zu erhalten.

Man schmelzt das Platin auch noch mit einer Säule von 10 Elementen, indem man zum Elektroden ein Stück gut ausgeglühter und in Quecksilber abgekühlter Kohle, und zum andern Elektroden, den der Schmelzung unterworfenen Platinadraht nimmt.

Der Platinaschwamm besitzt, sowie das Rhodium und das Palladium, die merkwürdige Eigenschaft, das Wasserstoffgas zu entzünden: wir werden von dieser Eigenschaft in einem besondern Kapitel sprechen.

Das Metall nimmt die nämliche krystallinische Gestalt wie das Osmium, Iridium und Palladium an und ist mit diesen Körpern isomorph.

Die Platinaauflösungen werden wegen der schwa-

chen Verwandtschaft dieses Metalls mit dem Sauerstoffe vermittelst der elektrochemischen Apparate leicht zersetzt.

Man wendet das Platin, das in Unordnung auf das Kupfer präcipitirt wurde, dazu an, um den Volta'schen Paaren mit constantem Strome, die aus amalgamirtem Zinke und Kupfer bestehen, mehr Aktivität zu geben. Smee, von dem diese Verbesserung herrührt, ging von dem Principe aus, daß die negative Fläche eines Paares mit um so größerer Leichtigkeit den Wasserstoff entweichen lasse, je mehr sie mit Rauhheiten bedeckt ist, und daß dagegen, je glatter diese Fläche ist, der Wasserstoff, welcher von der Zersetzung des Wassers an der Oberfläche herrührt, sich um so mehr jeder weitern Zersetzung des Wassers dadurch widersetze, daß er die Cirkulation des Stromes hindert; eine Thatsache, welche de la Rive in der neuesten Zeit augenscheinlich machte. Um die negativen Platten auf die gehörige Weise nach diesem Principe einzurichten, macht Smee ihre Oberfläche dadurch rauh, daß er sie auf eine elektrochemische Weise mit einem pulverartigen Platinasatze überzog, welcher zu Erreichung des beabsichtigten Zweckes ziemlich stark adhärirt.

Palladium.

Es ist beinahe eben so feuerbeständig wie das Platin; es kann aber leichter geschweißt werden. Sein Aussehen ist das nämliche wie das des Platins; es ist sehr hämmerbar.

Dichtheit, (geschmolzen)	. . . . .	11,3
„ (gewalzt)	. . . .	11,8
Specifische Wärme (Regnault)	. . .	0,05927
Atomgewicht { O = 100	. . . .	665,90
Atomgewicht { 2 H = 1	. . . .	53,36.

Es hat eine geringe Verwandtschaft zu dem Sauerstoffe; bei einer gewissen Temperatur wird seine Ober-

fläche blau. Wenn man es zum positiven Elektroden macht, so oxydirt es sich auch nicht. Um das Palladium von dem Platin zu unterscheiden, läßt man auf der Oberfläche des Metalls eine Schichte von einer alkoholischen Jodlösung trocknen. Ist das Metall Palladium, so wird die Oberfläche schwarz, während sie ihren Metallglanz behält, wenn es Platin ist.

Das Palladiumchlorüre und Palladiumchloride werden durch die Volta'sche Wirkung leicht zersetzt.

Rhodium.

Dichtheit (Wollaston)	. . . .	11.
Atomgewicht	O = 100	651,39
	2 H = 1	52,20.

Eine seiner Eigenschaften besteht darin, daß es von dem Königswasser angegriffen wird, wenn es mit Kupfer, Wismuth oder Blei legirt ist, während es unlöslich bleibt, wenn es mit Gold oder Silber legirt ist; im letzteren Falle muß es also zu negativ werden als daß es vom Königswasser angegriffen werden könne, oder die Legirung muß eine zu starke Cohäsion haben.

Kein Versuch ist über die Zersetzung dieser Salze durch elektrische Kräfte angestellt worden.

Silber.

Dieses Metall findet sich in der Natur bald im metallischen Zustand in Gestalt von Krystallen, Vegetationen, in Geschieben, welche bisweilen ein beträchtliches Gewicht haben; bald in Verbindung mit Gold, Antimon, Quecksilber, Blei, Schwefel, Chlor.

Dichtheit, verschieden von	.	10,474 bis 10,542
Specifische Wärme	. . . .	0,0557
Atomgewicht	O = 100 . . .	1351,61
	2 H = 1 . . .	108,30.

Das Silber schmilzt bei einer niederern Temperatur als das Gold und das Kupfer; im Brenn-

punkte eines Brennglases geräth es ins Kochen. Wenn indessen die Oberfläche des Metalles polirt ist, so kommt es nicht zum Schmelzen, weil die glänzende Oberfläche die Wärmestrahlen, welche nicht absorbirt werden können, reflektirt.

Wenn man dieses Metall in den elektrochemischen Apparaten erhält, so krystallisirt es nach der Stärke des Stromes in Flimmern, Dendriten und Krystallen, die sich vom Kubus ableiten. Alle Silberauflösungen werden durch die elektrischen Ströme leicht zersetzt. Setzt man der Wirkung eines Stromes eine Auflösung von einer Mischung salpetersauren Silbers und salpetersauren Kupfers aus, so zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung; in dem Verhältnisse als man die Menge des salpetersauren Kupfers vermehrt, hört der silberne Bodensatz auf, krystallinisch zu werden; er wird flockig, höckerig, und nimmt die Gestalt eines Pilzes an, dessen Theile sich in einem solchen Zustande der Zertheilung befinden, daß es schwer ist, sie beisammen zu halten. Es scheint daraus hervor zu gehen, daß die Menge des salpetersauren Kupfers in dem Verhältnisse, als sie in der Lösung zunimmt, eine anziehende Wirkung auf die Partikelchen des Silbers in dem Augenblicke ausübt, wo sie sich auf die negative Platte absetzen, so daß sie die Moleküle hindern, sich zu vereinigen. Wir geben hier Resultate, welche die Mengen anzeigen, in welchen sich die Salze befinden müssen, damit die Erscheinung stattfinde. Ein Voltameter machte einen Theil der Kette aus:

Voltameter.	Atomtheilchen des Silbernitrats.	Atomtheilchen des Kupfernitrats.	Gewicht des Niederschlags.
1	0,1 Gr.	„	0,0070 Silber
2	id.	2	0,0070
3	id.	4	0,0080

Voltameter.	Atomtheilchen des Silbernitrats.	Atomtheilchen des Kupfernitrats.		Gewicht des Niederschlages.
4	0,1 Gr.	8	0,0060	pulverartiger Niederschlag
5	id.	16	0,0060	sehr flockiger Niederschlag mit breiten Höckerchen, die endlich den Boden der Kapsel bedecken.
6	id.	32	0,0065	

Wir müssen hier einer Thatsache erwähnen, welche wegen ihres elektrochemischen Entstehens alle Aufmerksamkeit verdient. Darcet hatte in einem Schranke eine Stahlplatte acht Jahre lang gelassen, die an einem ihrer Ende mit einer Lösung von salpetersaurem Silber im Contakte war, das sehr langsam durch den Sprung eines Gefäßes, in welchem sich diese Lösung befand, herausdrang. Eine Hälfte dieser Platte hatte sich ganz in sehr reines Silber ohne die geringste Spur von Eisen verwandelt und zeigte eine widerstehende Masse. Diese merkwürdige Erscheinung gehört in dieselbe Klasse wie die, welche sich auf die Verwandlung des Erzes in Kupferoxydul bezieht, wie später davon die Rede sein wird. Wir wollen die Sache erklären.

Von dem Augenblicke an, wo die Silberauflösung mit dem Eisen im Contakte ist, findet gegenseitige Reaktion Statt; das Eisenoxyd verbindet sich mit der Salpetersäure und das Silber setzt sich auf dem nicht angegriffenen Eisen ab; daraus entspringt nun ein Volta'sches Paar, bei welchem das Silber der negative Elektrode, d. h. das Element ist, auf welchem sich die Silbermoleküle, welche von der

weiteren Zersetzung des Nitrats herrühren, ablagern müssen; wenn nun, wie in dem vorliegenden Falle, diese Zersetzung äußerst langsam vor sich geht, so wird auch das Fortschaffen und das Ablagern äußerst langsam sein und die Cohäsionskraft, welche frei wirkt, wird auf kein Hinderniß stoßen, der Masse des Silberpräcipitats die Consistenz und sogar die Härte eines Silberbarren zu geben. Allgemeine Regel: Jedesmal wenn ein Strom langsam wirkt, tritt regelmäßige Gruppirung der fortgeschafften Moleküle ein, wenn sie den festen Zustand annehmen können. Die Krystalle, welche daraus entstehen, haben eine solche Härte, daß sie sich unter dem Hammer dehnen lassen und alle physischen Eigenschaften, welche die geschmolzenen Metalle besitzen, zeigen können. So groß ist die Macht der elektrischen Kräfte, daß man bei gehöriger Anwendung derselben, die Moleküle der Körper liquid, gasartig machen, sie aus ihren Verbindungen trennen, sie sammeln, sie, wie es nur die Cohäsionskraft thun kann, vereinigen, sie endlich neue Verbindungen eingehen lassen kann: Erscheinungen, welche zeigen, welche allgemeine Rolle sie in der Natur zu spielen haben.

Quecksilber.

Dieses Metall findet man gediegen oder mit Schwefel verbunden, wo es den Zinnober bildet; bisweilen kommt es auch als ein Chlorür und Seleniür vor. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es liquid, es wird bei einer Temperatur von — 40° fest und krystallisirt in regelmäßigen Oktaedern. Es ist alsdann hämmerbar, weich und gibt einen dumpfen Ton wie das Blei von sich. Im Augenblicke des Festwerdens zieht es sich stark zusammen.

Dichtheit (Cavendish und Brisson) . . .	13,568
„ Biddle	13,613

Dichtheit (Keppler)	bei + 4°	13,5886
	+ 17°	13,5569
	+ 20°	13,535
„ Gefrornes Quecksilber (Schulze)		14,391
„ Im Dampfe (Dumas) . . .		6,976
Specifische Wärme (Dulong und Petit)		
	zwischen 0 und 100° .	0,0330
	zwischen 0 und 300° .	0,0350.
Atomgewicht	O = 100 . . .	1265,82
	2H = 1 . . .	101,43.

Wenn man die Entladung einer starken elektrischen Batterie durch ein Quecksilberkügelchen schlagen läßt, so wird dieses Kügelchen nach allen Seiten hingeschleudert. Das Metall oxydirt sich und bildet rothe Funken.

Die Quecksilberamalgame, unter andern die aus Zinn und aus Zink, werden angewandt, um die elektrische Kraft der Glasscheiben in ihrem Reiben an den Kissen der Maschine zu erregen. Das Quecksilber wird mit großem Vortheile zu Bewerkstelligung der Reduktion des Kaliums und des Natriums angewandt.

Das Quecksilber wird aus seinen Zusammensetzungen dadurch leicht reduzirt, daß man diese auf ein Platinblatt legt, einen Tropfen Salpeter- oder Salzsäure daran thut und darüber ein Stück Zink legt; das Volta'sche Zink- und Platinpaar wirkt sogleich auf die Zusammensetzung, das Quecksilber amalgamirt sich mit dem Platin und verbindet sich sogar theilweise mit dem Zink. Unter den Zusammensetzungen, mit welchen man operiren kann, führen wir die schwarzen und rothen Oxyde, das basische Sulfat, das Cyanür u. s. w. an. Was das Sublimat anbetrifft, so wird, wenn ein Tropfen seiner Lösung auf eine glänzende Kupferfläche gebracht wird, diese graulich weiß; wendet man aber das mit dem Kupfer in Contakt gesetzte Zink an, so wird das Quecksilber

auf der Stelle in den metallischen Zustand reduzirt, und das Kupfer wird weiß.

Mit mehr Vortheil operirt man in einem Platinatiegel und mit einem Stücke Zink. Das reduzirte Quecksilber gibt dem Platin eine glänzende, weiße Farbe und verbindet sich zum Theile mit dem Zink, welches brüchig wird. Man wascht, man trocknet den Tiegel, bedeckt ihn mit einer Glasplatte und heizt mit einer Weingeistlampe. Das Quecksilber verflüchtigt und verdichtet sich in ein außerordentlich feines, weißes Pulver, das man durch Reiben in Tröpfchen verwandelt. Was das Quecksilberchlorür anbetrifft, so mischt man eine geringe Menge der Zusammensetzung mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure, läßt das Ganze in dem kleinen Platintiegel einige Augenblicke kochen; thut ein wenig Wasser daran, und operirt, wie früher.

Wir geben hier noch ein anderes, leicht anzustellendes Verfahren, das von Smithson herrührt. Man bringt auf eine Goldplatte die Quecksilberzusammensetzung mit einem Tropfen Salzsäure und einem Stücke Zinn; es bildet sich sogleich ein Goldamalgam, das die Farbe dieses Metalls maskirt. Operirt man mit dem Sublimate, so braucht man keine Säure daran zu thun.

Kupfer.

Dieses in der Natur sehr verbreitete Metall findet sich bald in Würfeln krystallisirt oder in Krystallen, die sich davon ableiten, bald mit dem Sauerstoffe, dem Schwefel verbunden, bald in dem Zustande eines Sulfats, Arseniats, Phosphats oder Silicats.

Es ist eines der hämmerbarsten Metalle; man bringt es auf sehr dünne Platten und zieht es in sehr feine Drähte. Es schmilzt bei ungefähr 1091° des Luftthermometers. Beim Abkühlen krystallisirt es; in diesem Falle aber leiten sich nach Seebeck die Kry-

stalle von dem rhomboedrischen Systeme ab, während die natürlichen Krystalle oder die, welche man auf nassem Wege erhält, zu dem regelmäßigen Systeme gehören. Diese Verschiedenheit in der Krystallisationsweise ist in Betracht zu ziehen, wenn man auf die Ursachen zurückzukommen sucht, welche zu ihrer Bildung in den metallhaltigen Lagern beigetragen haben.

Da das Kupfer oft Höhlungen enthält, so muß seine Dichtheit mit dem molekulären Zustande verschieden sein.

Dichtheit:	geschmolzenes	Kupfer	. 8,85
	gewalzt. od. geschmiedetes		. 8,95
	(nach Brisson) . . .		. 8,78
	Gar-		. 8,843
	Cylinderförmig gezogenes		. 8,9463
Specifische Wärme (Dulong und Petit)			. 0,0949
Atomgewicht	O = 100		395,70
	2H = 1		31,71

Um das Kupfer, das sich, wenn auch in geringer Menge in einer Lösung befindet, zu entdecken, darf man nur einen Tropfen davon auf eine Platinplatte bringen und den Contakt mit einem Stücke Zink herstellen; dieses wird sogleich angegriffen und das Kupfer erscheint auf dem Platin. In Beziehung auf die unlöslichen Zusammensetzungen thut man eine kleine Menge Salz- oder Salpetersäure daran. Ist die Oberfläche des Präcipitats matt, so braucht es bloß ein leichtes Reiben, um das Aussehen des Kupfers zu erhalten. Dieses Metall wird immer in Verbindung mit dem Zinke zur Zusammensetzung eines Volta'schen Paares gebraucht. Will man aber eine starke Wirkung haben, so muß man die Oberfläche herrichten, damit sich das Wasserstoffgas nicht anhänge; zu diesem Ende bedeckt man sie, wie wir bereits gesagt haben, mit einem elektrochemischen Platinniederschlag, der

ihre Oberfläche runzelig macht. Wir werden auf diese Zubereitung in der Galvanoplastik zurückkommen.

Uran.

Peligot hat dieses Metall theilweise im Zustande eines schwarzen Pulvers, zum Theile in einem zusammengeklümperten Zustande erhalten; es ist ihm gelungen, Platten und Drähte von einem Aussehen zu formen, das mit dem des Silbers verglichen werden kann, welche gefeilt werden können und eine gewisse Hämmerbarkeit besitzen.

Atomgewicht (Peligot)	O = 100	. .	750
	2H = 1	. .	93,63

Wismuth.

Das Wismuth findet sich fast immer im metallischen Zustande, doch kommt es auch bisweilen mit dem Schwefel und dem Tellur verbunden vor. Es hat große Aehnlichkeit mit dem Antimon; da es aber einen röthlichen Reflex hat und sein Gefüge eine deutlichere Krystallisation zeigt, so unterscheidet man diese beiden Metalle durch den Anblick leicht von einander. Die primitive Form dieses Metalls ist der reguläre Oktaeder; es ist schmelzbarer, als das Blei, denn es schmilzt bei 246° und seine Temperatur nimmt bis zu 264° zu, ehe es fest wird.

Dichtheit	9,83
— nach dem es comprimirt wurde .	9,8827
Specifische Wärme (Dulong und Petit) .	8,0288

Atomgewicht	O = 100	886,92
	2H = 1	71,07

Man verdankt Serullas ein sehr einfaches Mittel, wodurch man das Dasein des Wismuths in einer Legirung, bei welcher Kalium ist, erkennen kann. Man wirft auf ein wässeriges Quecksilberbad eine Legirung von Kalium und dem Metalle, welches das

Wismuth enthält; die Legirung dreht sich sogleich schnell herum, und es bildet sich auf der Oberfläche ein leichtes Häutchen von zertheiltem Wismuth, das zwischen seinen Theilen äußerst feine Wasserstoffbläschen enthält, und welches mit einer großen Schnelligkeit von den metallischen Substanzen angezogen wird, die mit dem Stücke im Contakte sind, auf welchem sich die Fragmente der Legirung bewegen. Dieses Häutchen wird lebhaft gegen den positiven Pol gezogen, wenn die beiden Leiter das Wasser des Bades berühren. Serullas hat ferner bemerkt, daß, wenn man bei der in Frage stehenden Wirkung einen Metallstab in die Mitte oder an irgend einen Punkt des Quecksilberbades bringt, dieser Stab das Wasser des Bades anziehe, das sich über sein Niveau erhebt. $\frac{1}{1200}$ Wismuth, das in Quecksilber aufgelöst ist, kann durch den Zusatz einer gewissen Menge Kaliumamalgam und ein wenig Wasser sichtbar gemacht werden; man sieht augenblicklich mitten aus der Masse ein schwarzes Pulver, eine Mischung von Wismuth und sehr zertheiltem Quecksilber aufsteigen, das sich an die Oberfläche setzt oder an die Wände des Gefäßes hängt. Serullas hat behauptet, daß es für keinen Körper ein so empfindliches Reagens gebe, als das Kaliumamalgam, um das Dasein des in dem Queckfilber aufgelösten Wismuths zu erkennen.

Zinn.

Das Zinn findet sich nicht gediegen; selten trifft man es mit dem Schwefel vereint an; gewöhnlich zeigt es sich uns in seiner Verbindung mit dem Sauerstoffe. Dieses Metall ist silberweiß, sehr weich und sehr hämmerbar; wenn man es biegt, so läßt es ein eigenthümliches Knirschen hören, welches dasselbe charakterisirt. Es schmilzt bei 228° und seine Temperatur steigt im Augenblicke seines Festwerdens. Bei einem langsamen Abkühlen krystallisirt es regel-

mäßig und verflüchtigt sich außer dem Contakte der Luft bei einer hohen Temperatur langsam.

Dichtheit	. . . .	7,285
" nachdem es gewalzt wurde	.	7,293
Specifische Wärme (Petit und Dulong)		0,0514
Atomgewicht	O = 100	735,29
	2H = 1	58,92

Man kann das Dasein des Zinns in einer Legirung durch das nämliche Mittel erkennen, welches für das Wismuth angewandt wurde.

Blei.

Das Blei findet sich in der Natur sehr häufig; es kommt mit einer großen Anzahl von Körpern, vorzüglich aber mit dem Schwefel in Verbindung vor, und bildet alsdann das, was man Bleiglanz nennt. Dieses Metall hat eine graue Farbe, welche es auszeichnet, und vielen Glanz wenn es nicht zu rasch abgekühlt worden war. Es ist weich und läßt sich walzen; es hat aber im Allgemeinen eine geringe Zähheit; es schmilzt bei 322°,25 nach Creigton bei + 322° nach Kuppfer.

Dichtheit	. . . .	11,445
(sie nimmt durch das Hämmern nicht zu.)		
Specifische Wärme (Petit und Dulong)		0,0293
Atomgewicht	O = 100	1294,50
	2H = 1	103,73

Man hat ein sehr einfaches Mittel, um das Dasein des Bleies in einer Auflösung zu erkennen und es sogar ganz aus derselben zu ziehen, ohne daß eine Spur davon zurück bleibe.

Man nimmt eine Uförmige Röhre, die, wie schon früher gesagt, hergerichtet wird, und gießt in jeden Schenkel eine Flüssigkeit. In dem positiven Schenkel befindet sich eine Lösung von einem Bleisalze und eine Platinplatte, in dem andern gesäuertes Wasser und eine andere Platinplatte; diese Platten stehen mit

einem Volta'schen, aus mehreren Elementen zusammengesetzten Apparate in Verbindung. Der von der Zersetzung des Wassers herrührende Sauerstoff versetzt bei seiner Ankunft auf der positiven Platte das Oxydul in den Zustand eines Superoxyds, das sich, da es mit der Säure nicht mehr in Verbindung bleiben kann, in Lamellen auf der Platte absetzt und sie endlich ganz überzieht; man kann sie aber leicht davon losmachen. Auf diese Weise schafft man alles Blei hinweg.

Kadmium.

Dieses Metall wird jetzt aus den Zinkerzen gewonnen; es hat die Zinnfarbe, es ist glänzend und läßt sich schön poliren. Es krystallisirt in Oktaedern. Man biegt es leicht. Es läßt sich feilen, schneiden und färbt, wie das Blei, die Körper, welche dasselbe berühren.

Dichtheit, wenn es geschmolzen ist	.	8,604
" wenn es gehämmert ist	.	8,6944
Specifische Wärme (Regnault)	. .	0,05669
Atomgewicht { 0 = 100	. . . . .	696,77
Atomgewicht { 2H = 1	. . . . .	55,32

Deses Metall kann in der Elektrochemie zu den nämlichen Zwecken, wie das Zink verwandt werden.

Zink.

Dieses Metall kommt in der Natur in Verbindung mit dem Schwefel vor und bildet die Blende, auch ist es mit der Kieselerde und der Kohlensäure verbunden; seine Farbe ist ein glänzendes in das Blaue spielendes Weiß. Bei einem langsamen Erkalten krystallisirt es in Prismen mit vier Flächen, oder in flachen sechsflachigen Prismen. Es ist nicht sehr biegsam; wenn man es zerbricht, so zeigt es einen krystallinischen Bruch. Man kann es bei der Temperatur des siedenden Wassers und sogar bis zu

150° schmieden. Es wird bei 205° wieder brüchig und man kann es alsdann in einem auf denselben Grad erhitzten Mörser in ein Pulver verwandeln.

Dieses Pulver wird bei mannigfaltigen elektrochemischen Zubereitungen mit Vortheil angewandt. Man hat den Schmelzpunkt des Zinks noch nicht bestimmt: Daniell setzt ihn auf 412°.

Dichtheit des geschmolzenen Zinks	. . .	6,862
geschmiedeten „	. . .	7,215
Specifische Wärme (Petit und Dulong)	.	0,0927
Atomgewicht { O = 100	. . . .	403,23
{ 2H = 1	. . . .	32,31

Das Zink ist das Metall im vorzüglichen Sinne, das zu Erzeugung der elektrischen Ströme in den einfachen oder zusammengesetzten Apparaten angewandt wird. Die lebhafte Wirkung, welche dieses Metall von Seite des gesäuerten Wassers erleidet, macht es für jenen Zweck sehr werthvoll; es ist aber nicht gleichgültig, das reine oder das legirte Zink anzuwenden, wie dies de la Rive gefunden hat. Das reine Zink wird von dem gesäuerten Wasser nur wenig angegriffen, während das Zink, welches Eisen oder ein anderes Metall enthält, aus einer unendlichen Menge kleiner Volta'schen Paare besteht, auf welche das gesäuerte Wasser reagirt; in dem ersten Falle bleibt das Wasserstoffgas zum Theile an der Oberfläche des Metalls adhärirend. Das unreine Zink funktionirt nicht bloß mit dem gesäuerten Wasser in den einfachen oder zusammengesetzten elektrochemischen Apparaten, sondern auch noch mit dem mehr oder weniger mit Kochsalz gesäuerten Wasser. Man regulirt die Wirkung des gesäuerten oder des salzigen Wassers auf das unreine Zink durch Amalgamirung seiner Oberfläche. Man wendet gewöhnlich salzige Auflösungen an, wenn man langsame Wirkungen haben will; durch Erhöhung der Tempe-

ratur der Lösung bis auf 80 oder 90° erhält man einen energischen Strom, nicht bloß weil die Lösung besser leitet, sondern auch weil das Zink stärker angegriffen wird.

Nickel.

Dieses Metall ist ziemlich selten in der Natur; man gewinnt es aus dem Arsennickel, das eine Zusammensetzung von Arsenik, Eisen, Kupfer und Kobalt ist; überdies findet man es fast immer in den Meteorsteinen, wovon es einer der constituirenden Grundstoffe ist. Seine Farbe ist silberweiß; es ist warm und kalt sehr dehnbar und fast eben so feuerbeständig als das Mangan.

Dichtheit (Richter)	. . . .	8,279
„ nachdem es geschmiedet worden	.	8,666
Specifische Wärme (Petit und Dulong)	.	0,1035
Atomgewicht { O = 100	. . . . .	369,68
Atomgewicht { 2H = 1	. . . . .	29,62

Dieses Metall ist beinahe eben so magnetisch, wie das Eisen; es verliert seine Polarität gegen 350°. Weniger nachtheiligen Veränderungen, als das Eisen, unterworfen, möchte es zu der Verfertigung der Compaßnadeln tauglicher sein, wenn es in größerer Menge da wäre. Man erhält das Nickel dadurch krystallisirt, daß man sein Sulfat in den einfachen elektrochemischen Apparaten zersetzt.

Kobalt.

Dieses Metall findet sich mit Arsen und Schwefel verbunden und bildet den sogenannten grauen Kobalt. Es ist mit dem Eisen und dem Arsen in dem Arsenkobalt verbunden. Man findet es bisweilen in dem Zustande eines Oxyds und arsensauren Salzes. Das durch das frühere Verfahren erhaltene Kobalt ist nie vollkommen frei von Nickel. Man hat seine Eigenschaften nur in diesem letztern Falle

untersucht. Seine Farbe ist grau, aber weißlicher als die des Eisens; man hält es für sehr feuerbeständig, denn es schmilzt nur bei 130° des Pyrometers. Es krystallisirt beim Erkalten in unregelmäßigen Prismen.

Seine Dichtheit ist nach seiner Zusammensetzung von 8,538 bis 8,7 verschieden.

Berzelius fand für die Dichtheit eines Stückes reinen Kobalts	8,5131
Specifische Wärme (Dulong und Petit) .	0,1498
Atomgewicht { O = 100	369,68
Atomgewicht { 2H = 1	29,62

Dieses Metall ist magnetisch, selbst wenn es eisenfrei ist; mit einer sehr geringen Menge Arsen legirt, verliert es seine Eigenschaft. Obgleich es magnetisch ist, so erlangt es doch nur eine schwache Polarität, welche nach Pouillet durch die intensivste Glühhitze nicht zerstört wird. Man erhält es krystallisirt in den einfachen elektrochemischen Apparaten.

Eisen.

Dieses Metall ist in der Natur nicht bloß in den Erzen, welche es fast alle enthalten, sondern auch in dem animalischen und vegetabilischen Reiche sehr verbreitet; sehr selten findet man es im metallischen Zustande. Sein Schmelzungspunkt ist nach Daniell bei 1530° des Luftthermometers.

Dichtheit des Eisen in Stangen . . .	7,8439
in sehr dünnen Platten	7,6
Mittlere Dichtheit	7,7
Specifische Wärme	0,1100
Atomgewicht { O = 100	339,21
Atomgewicht { 2H = 1	27,18

Wenn das Eisen rein ist, so ist seine Farbe silberartig weiß; sein Bruch ist schuppig, muschelförmig und bisweilen krystallinisch. Das Eisen besitzt,

wie man weiß, die magnetische Eigenschaft in einem hohen Grade, die es mit dem Nickel und dem Kobalte theilt.

Mehrere Eisenerze, besonders die Oxyde, so wie verschiedene Verbindungen dieses Metalls mit dem Kohlenstoffe, dem Schwefel und dem Phosphor besitzen die Eigenschaft, den ihnen mitgetheilten Magnetismus lange zu behalten. Darum müssen diese Verbindungen keine zu starke Menge von diesen verschiedenen Körpern erhalten; denn sie verlieren alsdann nicht bloß die Eigenschaft, den Magnetismus zu behalten, sondern auch noch die, vom Magnete angezogen zu werden.

Man erhält das Eisen leicht krystallisirt oder in krystallinischen Höckerchen in einfachen Apparaten mit der Auflösung von schwefelsaurem Eisen.

Wir wollen uns der mit Thon zubereiteten Uförmigen Röhre bedienen. In den einen ihrer Schenkel thut man eine Lösung von schwefelsaurem Eisen und in den andern eine Lösung von Chlornatrium, sodann taucht man in jeden derselben eine Platinplatte, wovon die erste mit dem negativen Pole einer Säule mit constantem Strome, die aus 2 bis 3 Elementen besteht und die zweite mit dem positiven Pole in Verbindung steht. Man regelt die zersetzende Wirkung so, daß die Entwicklung des Wasserstoffs kaum wahrnehmbar ist. Indem sich das Natron und der Wasserstoff in den negativen Schenkel begeben, so bewirken sie daselbst folgende Veränderungen: das Alkali gibt in seiner Verbindung mit einem Theile der Schwefelsäure, einem doppelt schwefelsauren Eisen und Natron das Entstehen, während der Wasserstoff das Eisenoxyd reduzirt; wenn die Wirkung langsam ist, so präcipitirt sich das Eisen nicht in Unordnung, es setzt sich auf der negativen Platte bald in der Gestalt einer Schichte ab, die aus kleinen Krystallen besteht, welche ihr ein schil-

lerndes Aussehen geben, bald in der eines geschmolzenen Metalles, endlich bald in der Form abgerundeter, mehr oder weniger krystallinischer Höckerchen. In allen Fällen besitzt der Niederschlag die magnetische Polarität in einem sehr hohen Grade, welche, wegen der Reinheit des Eisens nur der Lösung des Zusammenhangs, die zwischen allen abgelagerten Theilen stattfindet, zugeschrieben werden kann.

So vertreten also die Lösungen des Zusammenhanges in diesem Falle den Kohlenstoff in dem Stahle. Das Chlorür liefert die meiste Zeit hindurch einen gleichförmigen Niederschlag auf der ganzen Platte, während das Sulfat gewöhnlich kleinen Höckerchen das Entstehen gibt. In diesen beiden Fällen oxydirt sich das Eisen, im Contakte mit der Luft, mit einer sehr großen Schnelligkeit.

Man erhält die nämlicheu Erscheinungen mit dem einfachen Apparate, d. h. mit der Uförmigen Röhre, die so eingerichtet ist, wie früher gesagt wurde, mit dem Unterschiede jedoch, daß man durch eine Zinkplatte die Platinplatte ersetzt, die sich in der Kochsalzlösung befindet. Die beiden Platten werden sodann in Verbindung gebracht.

Mangan.

Dieses Metall kommt in großer Menge besonders in dem Zustande eines Superoxydes vor; es ist das constituirende Princip einer großen Anzahl organischer Substanzen; man findet es in den Pflanzen, wie die Asche es beweist. Die Farbe dieses Metalls ist silberfarbig, ins Graue spielend; bei der feuchten Luft verbreitet es einen unangenehmen Geruch, demjenigen ähnlich, welchen das Gußeisen von sich gibt, wenn man es in verdünnter Schwefelsäure auflöst.

Dichtheit 8,013

Atomgewicht $\left\{ \begin{array}{lll} O = 100 & . . . & 345,89 \\ 2H = 1 & . . . & 27,72 \end{array} \right.$

Pouillet hat bekannt gemacht, daß von — 20° bis zu + 20° das Mangan die magnetische Polarität annehme und behalte, und daß es dieselbe über dieser letzteren Temperatur unwiederbringlich verliere. In der Elektrochemie wendet man nur das Mangansuperoxyd an, das in seinem Contakte mit allen anderen Metallen, sogar mit Gold und Silber, elektronegativ ist. Dieser elektrische Zustand läßt sich leicht erklären. Das Superoxyd verliert leicht Sauerstoff, um sich in ein Hydrat zu verwandeln, so daß es, wenn man es mit einem Metalle in Contakt bringt und es mit dem Finger berührt, Sauerstoff fahren läßt, der bei seiner Entwicklung die negative Elektricität mit fortnimmt und dem Superoxyde und folglich dem Metalle die positive Elektricität läßt. Da das Superoxyd ein sehr guter Leiter ist, so kann es, wenn es auf nicht leitende Substanzen gelegt wird, dazu dienen, um auf eine elektrochemische Weise Metalle auf denselben abzusetzen. Man bedient sich dieses Pulvers gleichfalls bei Verfertigung der trockenen Säulen.

Das Dasein des Mangans in einer Auflösung kann leicht vermittelst der elektrischen Ströme erkannt werden, und man kann sogar dieses Metall aus derselben gewinnen, ohne daß eine Spur davon zurückbleibe. Die anzuwendende Methode ist die nämliche wie die, um das Blei zu erkennen. Sie gründet sich auf die Eigenschaft, daß es kein lösliches Salz gibt, welches das Mangan im Zustande eines Superoxyds enthält.

Cerium.

Es kommt in der Natur mit dem Sauerstoffe verbunden vor. Dieses Metall ist schwer im metallischen Zustande zu erhalten; man hat es bisher in kleinen

Körnern bekommen, deren Eigenschaften dazu dienten, dieses Metall zu charakterisiren, welches grau, brüchig und härter als das Gußeisen ist.

Atomgewicht $\left\{ \begin{array}{l} O = 100 \;\ldots\ldots\ldots\; 574{,}70 \\ 2H = \;\; 1 \;\ldots\ldots\ldots\; 46{,}05. \end{array} \right.$

Man hat bis jetzt noch wenig Versuche über die Reduktion dieser Oxyde vermittelst der Elektricität angestellt; wir wissen bloß, daß diese Oxyde mit Children's großer Batterie, die aus 22 Doppelpaaren bestand und zwei Meter hoch war, reduzirt und das Metall verflüchtigt wurde.

Von den verschiedenen Zuständen, unter welchen die Metalle durch die Einwirkung der Ströme reduzirt werden.

Nachdem wir alles vorgetragen haben, was die elektrochemischen Eigenschaften der Metalle betrifft, so müssen wir auf die allgemeinen Ursachen zurückkommen, vermöge welcher ein Metall in Pulver verwandelt wird, sich in Form von Krystallen, oder in einer festen Schichte zeigt. Diese verschiedenen Zustände muß Jeder nothwendig kennen lernen, der sich mit den Anwendungen der Elektrochemie auf die Künste beschäftigt; daher müssen wir uns hier einige Augenblicke verweilen.

Die Intensität des Stromes und die Dichtheit der Auflösung sind, wie wir zu wiederholtenmalen gesagt haben, die allgemeinen Ursachen, von welchen der Molekularzustand eines Metallpräcipitats abhängt. Dieses Präcipitat kann hart, brüchig wie Stahl, weich und biegsam wie Blei sein, dazwischenliegende Eigenschaften besitzen, oder aus mehr oder weniger cohärirenden Theilen bestehen. Wenn der Strom eine große Intensität hat, und eine reichliche Wasserstoffentwicklung auf der Platte stattfindet, wo die Reduktion bewirkt wird, so wird das

Metall in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen. Das Metall krystallisirt, wenn die Wasserstoffentwicklung nicht wahrnehmbar ist; die Dimensionen der gebildeten Krystalle hängen überdies von Bedingungen, welche wir später angeben werden, unter andern aber von einer schwachen Wirkung ab.

Will man das Metall im Zustande einer Schichte oder eines cohärirenden Bodensatzes haben, so muß man dem Strome eine hinreichende Intensität geben, damit der Wasserstoff sich im Stande befinde, sich zu entwickeln. Nichts ist leichter als diese drei Bedingungen zu erfüllen, weil man nur die negative Platte zu beobachten hat, um zu sehen, ob Wasserstoffentwicklung stattfinde oder nicht, ob sie in Menge vor sich gehe oder kaum wahrnehmbar sei. Man regelt demnach die Intensität des Stromes, die man immer in Erwägung bringen muß; aber die mehr oder minder große Sättigung der Auflösung trägt, wie wir bereits gesagt haben, dazu bei, gleichfalls den Molekularzustand zu modificiren. Der Versuch beweist auch wirklich, daß, wenn man mit einer beinahe erschöpften Auflösung und einem sehr schwachen Strome operirt, die Moleküle immer mehr Cohäsion annehmen. Wenn nach Smee die Menge der Elektricität in Bewegung in Beziehung auf die Stärke der Auflösung schwach ist, so scheint der negative Elektrode mit Sand bedeckt zu sein, so wenig Cohäsion und Consistenz zeigt die abgesetzte Schichte, während man, wenn die Elektricitätsmenge außer Verhältniß mit dem Volumen der Platte steht, Krystalle erhält; auf diese Weise bekommt man bei Anwendung eines positiven Elektroden von großer Dimension, der mit einer starken aber schwach geladenen Batterie und einer concentrirten Auflösung in Verbindung gesetzt worden ist, große, sehr widerstehende Metalle. Wir fügen noch bei, daß es sich auch noch

bei einem Strom von schwacher Intensität und einer sehr verdünnten Auflösung eben so verhalte.

Boquillon, der nach einem großen Maßstabe die Ursachen sorgfältig studirte, von welchen der Molekularzustand der metallischen Niederschläge abhängt, hat Beobachtungen angestellt, die genauer als die früheren sind, und die wir wegen ihres Interesse hier anführen zu müssen glauben.

Wenn man einen Strom von einer gewissen Intensität auf drei Bäder von einer und derselben metallischen Lösung aber nicht derselben Dichtheit, indem das erste vollkommen gesättigt, das zweite es weniger, das dritte es noch weniger ist, gehen läßt, so gibt das erste einen harten und brüchigen, aus sehr großen Krystallen gebildeten Niederschlag, das zweite einen biegsameren, das dritte eine schwammige, aus nicht vereinten Krystallen gebildete Masse oder bloß ein schwarzes Pulver. Wendet man einen weniger starken Strom an, so wird das dritte das, was das zweite war und das erste kann die Eigenschaften des zweiten besitzen. Daraus erhellt: 1) daß man durch Vermehrung der Leitungsfähigkeit der Lösung mit derselben Elektricitätsquelle die physischen Eigenschaften des Niederschlags beträchtlich modificiren könne; 2) daß man, wenn man mit Beibehaltung derselben Lösung die Elektricitätsquelle so verändert, daß sie der Lösung in einer gegebenen Zeit eine größere Elektricitätsmenge liefert, die nämlichen Erscheinungen erhalte. Es ist zu bedauern, daß man nicht die Intensität des Stromes angegeben hat, welche erforderlich ist, um mit einer gegebenen Auflösung eine bestimmte Wirkung zu erhalten.

Um einen Niederschlag zu erhalten, welcher beständig die nämlichen physischen Eigenschaften besitze, muß also der Strom immer die nämliche Intensität haben und die Auflösung sich in demselben Grade der Sättigung befinden. Um überzeugt zu sein, daß

sich der Strom nicht ändere, bringt man in die Kette einen Multiplikator, dessen Magnetnadel immer in derselben Lage bleiben muß, oder einen Voltameter, der dazu dient, die Größe der hervorgebrachten chemischen Wirkung zu messen. Das erste Mittel verdient aber den Vorzug. Was die Erhaltung der Auflösung auf demselben Sättigungsgrade anbetrifft, so bringt man es durch ein einfaches Auskunftsmittel leicht dahin, wenn das aufgelöste Metall von der Säure leicht angegriffen wird, mit welcher es verbunden ist; anstatt in dem zersetzenden Apparate eine Platinplatte zum positiven Elektroden zu nehmen, nimmt man ein Stück von demselben Metalle, so daß, da der Sauerstoff und die Säure, welche von Zersetzung des Metallsalzes herrühren, die nämliche Menge Salz wieder hervorbringen, die Auflösung immer auf demselben Grade der Sättigung bleibt. Da auf der andern Seite die stattfindende chemische Reaktion die Intensität des Stromes vermehrt, so macht sie es möglich, nur ein einziges oder höchstens zwei Volta'sche Paare anzuwenden, ein in der Industrie schätzbarer Vortheil, während man mit der Platinplatte eine größere Anzahl anwenden müßte.

Wir machen jedoch darauf aufmerksam, daß, damit an dem positiven Pole eine genaue Wiedererzeugung der an dem negativen Pole zersetzten Salzmenge stattfinde, die Säure selbst keine theilweise Zersetzung erleiden dürfe; was immer der Fall ist, wenn der Strom zu viel Energie besitzt. Es ist also nöthig, die Stärke desselben durch verschiedene Proben zu regeln.

Die Zersetzung der Silber-, Eisen-, Blei-, Zinn- und Kupfersalze macht es möglich, sich positiver Elektroden von jedem dieser Metalle zu bedienen. Mit den doppelten Cyangold und Cyankalium kann man in Beziehung auf das Gold auf dieselbe Weise verfahren. Es versteht sich von selbst, daß der Grad

der Reaktion der auf den positiven Elektroden fortgeschafften Elemente mit jedem Salze von demselben Metalle verschieden ist. Um eine Gleichheit in der Wirkung zu erlangen, thut man entweder an die metallische Lösung mehr oder weniger oxydirende Säuren oder man erhöht oder erniedrigt die Temperatur; eine Erhöhung der Temperatur macht das Leitungsvermögen der Auflösung größer und macht, daß das Metall mehr angegriffen wird.

Man muß also nach dem Molekularzustand, den man erhalten will, 1) auf die Größe der Oberfläche der Säule; 2) auf den Grad der Concentrirung der Auflösung; 3) auf die Anordnung der Elektroden in dem Zersetzungsapparate; endlich 4) auf die Temperatur der Auflösung Rücksicht nehmen.

Fünftes Kapitel.

Von den Oxyden, Sulfüren, Chlorüren u. s. w. und anderen metallischen Zusammensetzungen.

In dem vorhergehenden Kapitel war nur von den physischen und den elektrochemischen Eigenschaften der einfachen Körper und von einigen Metalloidzusammensetzungen, so wie von den Mitteln die Rede, sie vermittelst der elektrischen Kräfte zu erhalten. Es handelt sich jetzt davon, die nämliche Aufgabe in Beziehung auf metallische Zusammensetzungen zu lösen.

Oxyde.

Wir haben nicht im Sinne jedes Oxyd insbesondere zu beschreiben, wohl aber mit den allgemeinen elektrochemischen Methoden bekannt zu machen, wodurch man die Oxyde krystallisirt erhält, ohne uns darauf zu beschränken, der Ordnung der Metalle zu folgen,

weil unser Zweck hauptsächlich dahin geht, den Geist der Methoden kennen zu lehren. Es wird eine Zeit kommen, wo die Elektrochemie so weit vorangeschritten sein wird, daß man auf eine methodische Weise alle Oxyde aus dem Gesichtspunkte beschreiben kann, aus welchem wir sie betrachten.

Wenn man eine Salzauflösung der Wirkung eines Volta'schen Stromes aussetzt, so werden die Elemente zersetzt, die Säure begibt sich an den positiven Pol und das Oxyd an den negativen; sind aber beide fähig, zersetzt zu werden, und ist der Strom hinlänglich intensiv, so wird die Base in den metallischen Zustand reduzirt und die Elemente der Säure werden getrennt. Gewöhnlich werden die alkalinischen oder erdigen Basen unmittelbar gesammelt; auf diese Weise erhält man das Kali, das Natron u. s. w.

Von dem Kali und dem Natron.

Da diese beiden Basen die größte Analogie haben, so handeln wir sie gleichzeitig ab, indem wir uns bloß an die einfachsten Apparate halten, die man bei den Operationen im Großen zu Trennung dieser Substanzen von den mit ihnen verbundenen Säuren anwenden kann. Die Säulen mit zahlreichen Paaren haben wegen der Intensität des Stromes ein bedeutendes Zersetzungsvermögen, da aber ein Theil der Kraft zu Zersetzung des Wassers verwandt wird, so geht er für den beabsichtigten Zweck verloren. Darum wendet man nur die zu Zersetzung der Salze erforderliche Kraft an und dies geschieht durch Anwendung eines Apparates, der aus drei Kapseln besteht, die mit Salzwasser von 8 bis 10° nach dem Aräometer angefüllt sind; die erste steht mit der zweiten, diese mit der dritten durch zwei Asbestdochte in Verbindung. In die erste taucht eine Zinkplatte, in die dritte eine Kupferplatte ein, die durch einen Me-

tallbraht mit der andern in Verbindung steht. Da das Zink angegriffen wird, so entspringt daraus ein Strom, dessen chemische Wirkung das Natron in die Kapsel schafft, wo sich die Kupferplatte befindet. Will man dieses Mittel in den Künsten anwenden, so muß man so verfahren, daß das Alkali nicht in die Kapsel komme, wo das Zink ist, denn es würde sich durch die Zersetzung des Chlorzinks wieder Kochsalz bilden. Die Dochte müssen alsdann durch hanfne Schnüre ersetzt werden, welche in hölzerne gekrümmte Cylinder gethan werden, um die Verdunstung des Wassers zu verhüten. Man muß diese Schnüre sehr kurz machen, um so viel als möglich den Widerstand zu verringern, den der Strom erleidet. Es wäre vielleicht besser, sich thönerner Scheidewände zu bedienen, die 1 oder 2 Centimeter dick und mit Salzwasser angefeuchtet sind. Man hat gefunden, daß man, wegen des Widerstandes, den der Strom erleidet, durch Vereinigung mehrerer einfacher Apparate in eine Säule keinen Vortheil erhielt. Der Versuch hat gezeigt, daß man zu Erreichung einer vollständigen Zersetzung des Chlornatriums mit einer schwach concentrirten Lösung operiren müsse.

Ein anderes Verfahren, um das Kali und das Natron von ihren Sulfaten zu trennen.

Man breitet eine Lösung schwefelsauren Kali's auf einer frisch gereinigten Eisenplatte aus; indem sich das Eisen auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt, nimmt es die negative, das Wasser die positive Elektricität an: daraus geht hervor, daß man, da die Wirkung ununterbrochen ist, einen elektrischen Strom erhält, der eine solche Richtung hat, daß das Eisen der positive und das gebildete Oxyd der negative Pol ist und dessen Intensität hinreicht, das

schwefelsaure Kali zu zersetzen. Das Produkt ist Kalk und schwefelsaures Eisen. Das Kali verbindet sich mit der Kohlensäure der Luft, und das Sulfat bildet ein Doppelsalz mit dem schwefelsauren Kali. Diese Verbindung wird in dem Verhältnisse aufgehoben, als sich das Metall oxydirt und es bilden sich basisch schwefelsaure Superoxyde. Man unterwirft sodann die Masse aufeinander folgenden Waschungen. Die Zersetzung geht rascher vor sich, wenn man mit Eisenfeile operirt, die man von Zeit zu Zeit zu Unterhaltung der Oxydirung anfeuchtet. Die Auflösung, welche ziemlich schnell die Fähigkeit erlangt, die Curcumafarbe roth zu färben, enthält keine Spur von Eisen. Bei einem Versuche, wo wir mit 3 Gr. schwefelsauren Kali's und 80 Gr. Eisenfeile operirten, wurde ¼ des Sulfats in sechs Tagen zersetzt; die Wirkung des Eisens hört sogleich auf, wenn die ganze Oberfläche oxydirt ist.

Kalkhydrat.

Man erhält dieses Hydrat krystallisirt mit dem Uförmigen Apparate, dessen beide Schenkel Seinewasser oder ein Wasser enthalten, das etwas schwefelsauren Kalk enthält, der Boden der Röhre wird mit angefeuchtetem Thone verschlossen; in jeden Schenkel taucht man eine Platinplatte, die mit einer aus mehreren Elementen bestehenden, schwach geladenen Säule in Verbindung steht, um länger funktioniren zu können. Das Wasser und der schwefelsaure Kalk werden zersetzt; das Wasser in dem negativen Schenkel erlangt die alkalinische Eigenschaft, und wenn man diesen Schenkel sorgfältig verschließt, so tritt ein Augenblick ein, wo die Krystallisirung des Kalkhydrats bewerkstelligt wird. Operirte man mit einer concentrirten Auflösung, so könnte es einen Niederschlag ohne Ordnung geben. Wahrscheinlich kann man die

anderen Erden auf dieselbe Weise krystallisirt erhalten.

Von dem Silbersuperoxyde.

Das Silber ist zweier Oxydirungsstufen fähig: das gewöhnliche Oxyd AgO, das man in der Chemie durch das Fällen einer Auflösung dieses Metalles durch Kali erhält und das Superoxyd AgO^2, das nur mit Hülfe eines elektrischen Stromes erzeugt werden kann. Man erhält es an dem positiven Pole, indem man eine Auflösung von salpetersaurem Silber der Wirkung eines Stromes aussetzt, in Gestalt von *tetraedrischen* Nadeln, die 3 bis 4 Linien lang sind und einen metallischen Glanz besitzen; wenn man es mit Salzsäure behandelt, so wird ein Theil des Chlors frei. Es verpufft unter dem Hammer, wenn man es mit Phosphor vermischt.

Kupferoxyde.

Um das Oxydul zu erhalten, nimmt man eine unten verschlossene Röhre und thut schwarzes Kupferoxyd hinein; man gießt salpetersaures Kupfer darauf, welches das schwarze Oxyd bald befeuchtet, und taucht in die Lösung bis auf den Boden des Gefäßes eine Kupferplatte. Man verschließt sodann die Röhre luftdicht. Nach Verlauf von acht Tagen, bisweilen früher, denn dies hängt von der Kleinheit des Durchmessers der Röhre ab, bemerkt auf der Kupferplatte kleine oktaedrische Krystalle, oder welche sich von dem regelmäßigen Oktaeder ableiten und eine rubinrothe Farbe haben. Diese Krystalle nehmen nach und nach an Ausdehnung zu und erlangen endlich nach Verfluß einer mehr oder minder langen Zeit einen oder zwei Millimeter Seitenfläche. Außer diesen Krystallen setzt sich auf der Platte metallisches Kupfer in hübschen oktaedrischen Krystallen von hohem Metallglanze ab. Bisweilen bemerkt man auch vor dem

Erscheinen des Oxyduls schwarze Punkte von wasserfreiem Oxyd. Dies ist noch nicht Alles: wenn die Röhre einen kleinen Durchmesser hat, und die Menge des angewandten Oxyds stark genug ist, so sieht man, wie sich die Lösung des salpetersauren Kupfers nach und nach entfärbt, hell und farblos wird. Es setzen sich alsdann auf der Kupferplatte nadelförmige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak ab. Alle diese Resultate konnten von der Theorie nicht vorhergesehen werden.

Die Erklärung der hervorgebrachten Erscheinungen ist folgende:

Wenn eine Lösung von salpetersaurem Kupfer mit dem Kupferoxyde in Berührung ist, so verwandelt sich dieses in ein basisches Nitrat, so wie das Nitrat und die Lösung des Nitrats immer weniger gesättigt wird. Daraus geht hervor, daß der Theil der Lösung, der sich über dem Kupferoxyde befindet, immer gesättigter ist, als der, welcher das Oxyd feucht macht; nun macht der erstere, bei seiner Rückwirkung, auf den andern positive und der andere negative Elektricität frei.

Die beiden frei gewordenen Elektricitäten folgen, um sich wieder zu verbinden, natürlicher Weise der Kupferplatte. Es entsteht demnach daraus ein stetiger elektrischer Strom, welcher mehrere Jahre lang anhält, weil das salpetersaure Kupfer, das in dem mit dem schwarzen Oxyde im Contakte stehenden Theile zersetzt wird, nur schwer von dem darüber befindlichen Nitrate ersetzt wird, besonders wenn das schwarze Oxyd aufgeschichtet worden war. Nach der Richtung des Stroms ist das Ende der Platte, das mit dem Oxyde in Berührung steht, der positive, und der Theil der Platte, welcher mit der oberen Lösung im Contakte ist, der negative Pol. Da nun der Strom nur eine schwache Intensität hat, so wird das Kupferoxyd leicht in den Zustand des Oxyduls versetzt, das sich

auf dem negativen Theile absetzt, während die Elemente der Salpetersäure in ihrer Reaktion auf die des Wassers, welches gleichfalls zersetzt wird, Ammoniak erzeugen, der sich mit einem Theile der nicht zersetzten Salpetersäure verbindet, woraus salpetersaures Ammoniak entsteht.

In den ersten Augenblicken der Operation ist die Differenz zwischen der Dichtheit der Lösungen sehr gering. Alsdann sieht man das Oxyd erscheinen; nimmt sie zu, so zeigt sich das Oxydul. Ist die Flüssigkeit, welche das Oxyd befeuchtet, nur noch Wasser, was der Fall ist, wenn das Nitrat des unteren Theiles zersetzt wird, so hat der Strom seine größte Intensität und alsdann zeigen sich die Krystalle von metallischem Kupfer.

Man sieht also, daß diese an Anwendungen fruchtbare Methode gerade darum verschiedene Produkte liefert, weil die Intensität des Stroms unmerklich wechselt, ohne daß man nöthig hat, zu besondern Apparaten seine Zuflucht zu nehmen.

Die Zersetzung des Wassers wird bei diesem Versuche nur durch die Bildung des Ammoniaks bewiesen.

Bleioxyde.

Wir haben uns mit dem Bleioxyde PbO, mit dem wasserfreien Superoxyde PbO^2 sowie mit Superoxydhydrate PbH^2O zu beschäftigen.

Es gibt zwei Methoden, um Krystalle von Bleioxyd zu erhalten.

Erste Methode. Man nimmt eine Röhre von einigen Millimetern im Durchmesser, die an einem Ende verschlossen ist und in deren unteren Theil man gepulverte Glätte thut. Man gießt sodann eine nicht sehr verdünnte Lösung von basisch essigsaurem Blei hinein; man taucht in diese Lösung eine Bleiplatte,

die man bis auf den Boden der Röhre hinabläßt und verschließt diese sodann luftdicht.

Nach und nach bedeckt sich die Bleiplatte mit kleinen Nadeln von Bleihydrat und sogar von metallischem Blei in glänzenden, krystallinischen Lamellen; es setzen sich endlich manchmal gleichfalls auf der nämlichen Platte Krystalle ab, welche die Gestalt von Dodekaedern mit fünfeckigen Flächen haben, eine große Klarheit besitzen und nichts anders als Krystalle von wasserfreiem Bleioxyde und denen ähnlich sind, die man erhält, wenn man eine Bleioxydlösung in Kali eine gewisse Zeit lang der Luft aussetzt.

Die bei dieser Gelegenheit hervorgebrachten Erscheinungen sind denen analog, die sich bei Bildung der Krystalle aus Kupferoxydul zeigten. Man hat also nicht nöthig, die Theorie ihrer Bildung zu wiederholen.

Man kann das Bleisuperoxydhydrat auch noch auf eine andere Weise erhalten.

Der Apparat, den wir anwandten, bestand aus einer gläsernen Flasche zu Aufnahme der Salpetersäure und einer Scheidewand aus Biscuit, das eine Auflösung von Bleioxydul in dem Kali enthalten sollte. Zwei Platinplatten dienten dazu, die Verbindung zwischen den beiden Flüssigkeiten und einem Paare mit constantem Strom herzustellen. Man kann sich statt der Scheidewand einer, wie schon gesagt wurde, zubereiteten Röhre bedienen, d. h. deren eines Ende durch einen Pfropf von Thon der mit Leinwand umwickelt ist, verstopft ist.

Man füllt die Röhre mit einer concentrirten Lösung von Bleioxydul in dem Kali, gießt Salpetersäure in die Flasche und schließt die Kette durch Verbindung der beiden Platten mit dem Paare mit constantem Strome. Die Salpetersäure wird zersetzt; der Sauerstoff wird auf die positive Platte ge-

schafft, die sich in der alkalinischen Lösung befindet, er reagirt, anstatt frei zu werden, auf das Bleioxydul, und schafft es fort, aber nicht mehr im Zustande eines flohfarbenen Superoxyds, wohl aber in dem eines gelben Superoxydhydrats unter Bildung von Lamellen aus wasserfreiem Superoxyd, und zwar nach der Intensität des Stromes. Die Salpetersäure muß concentrirt und die Reaktion der Säure auf das Alkali muß stark sein, eine Bedingung, welche man dadurch erhält, daß man eine Scheidewand von nicht sehr dickem Thone nimmt. Der Niederschlag, der anfangs schön zeisiggelb ist, nimmt, nachdem er gewaschen und getrocknet ist, eine matte und ockerartige Farbe an. Im leeren Raume getrocknet bleibt er immer gelb, aber seine Farbe ist nicht so schön, als da, wo er sich in dem Kali außerhalb der Berührung mit dem Lichte befand; es möchte sogar scheinen, daß in den ersten Augenblicken seiner Bildung das Licht auf ihn reagire.

Wenn er sehr trocken ist und man ihn der Einwirkung der Wärme aussetzt, so fängt er an, gegen 30° seine schöne gelbe Farbe zu verlieren, und wenn man fortfährt, die Temperatur zu erhöhen, so verwandelt er sich in ein flohfarbenes Bleisuperoxyd. In einer Röhre erhitzt, überziehen sich die Wände derselben mit Wassertröpfchen. Demnach wäre also die neue Zusammensetzung nur ein Superoxydhydrat. Die Resultate der Analyse lassen in dieser Hinsicht keinen Zweifel übrig.

Wenn man in ein Gefäß eine Lösung von salpetersaurem, essigsaurem Blei oder eine andere Zusammensetzung von demselben Metalle gießt, und zwei Platinplatten in dieselbe taucht, die mit einem Volta'schen Apparate in Verbindung sind, der bloß aus einigen Elementen in hinreichender Anzahl besteht, um das Wasser und das Bleisalz zu zersetzen, so findet zuerst auf der negativen Seite eine Trennung des

metallischen Bleies Statt; auf der positiven Seite überzieht sich die Platte nach und nach mit einem flohfarbigen Häutchen, dies ist das wasserfreie Bleisuperoxyd.

Zinkoxyd.

Um das Zinkhydrat krystallirt zu erhalten, nimmt man zwei Flaschen, wovon die eine eine Lösung von Zinkoxyd in Aetzkali, die andere eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Kupfer enthält; sodann stellt man die Verbindung zwischen den beiden Auflösungen vermittelst einer gekrümmten gläsernen Röhre her, die mit einem von salpetersauren Kali angefeuchteten Thone angefüllt ist. Man taucht eine Bleiplatte in die alkalinische Lösung und eine Kupferplatte in die andere und verbindet sodann die beiden Platten unter einander. Man hat nun eine Volta'sche Säule: die alkalinische Lösung reagirt in Folge der starken Verwandtschaft des Bleioxyds zu dem Kali auf das Blei; es entsteht nun ein elektrischer Strom, der eine solche Richtung hat, daß das Blei der positive, das Kupfer der negative Pol ist. Dieser Strom hat Energie genug, um das salpetersaure Kupfer zu zersetzen; der Sauerstoff und die Salpetersäure begeben sich in die alkalinische Lösung, wo sie salpetersaures Kali und Bleioxyd bilden, welches die Menge desjenigen vermehrt, das sich durch Oxydirung der Platte bildet. Mit Hülfe dieses Fortschaffens sättigt sich das Kali nach und nach; das Bleioxyd übt, wegen seiner starken Verwandtschaft zu dem überschüssigen Kali eine zurückstoßende Wirkung auf das Zinkoxyd aus, das in seiner Verbindung mit einem Alkali die Rolle einer Säure spielt und auf der Bleiplatte in abgeplatteten, rosenförmig geordneten Prismen krystallisirt.

Von den Eisen- und Mangansuperoxyden.

Die Methode zu Gewinnung des Eisensuperoxyds ist die nämliche wie die für das Bleisuperoxyd früher beschriebene, nur daß man nicht direkt auf ein Salz von diesem Metalle wirken kann, weil sich sein Superoxyd mit den Säuren verbindet; es verhält sich aber nicht so in Beziehung auf die Auflösung des Oxyduls in dem Ammoniak. Wenn man in den positiven Schenkel der Uförmigen Röhre die Ammoniakauflösung und in die andere mit Salpetersäure gesäuertes Wasser thut und beide mit einer Säule von einigen Elementen vermittelst zweier Platinplatten in Verbindung gesetzt werden, so wird sich die positive Platte bald mit rothem Eisensuperoxyd überziehen. Was das Mangansuperoxyd anbetrifft, so erhält man es eben so wie das Bleisuperoxyd in Schichten, die aus nicht cohärirenden Theilen bestehen und deren Aussehen das nämliche wie das ist, das man in einigen mineralischen Substanzen findet.

Von der Cementirung.

Es ist unmöglich, die Oxydirung gewisser natürlicher Produkte vorzutragen, die von langsamen Wirkungen herrühren, indem man die chemische Wirkung der Elektricität ins Spiel kommen läßt, ohne einige Worte von der Cementirung zu sagen, die man als ein elektrisches Phänomen betrachtet. Zahlreiche Beispiele beweisen, daß in diesem Falle die Reaktionen von der Oberfläche nach Innen bis zum Mittelpunkte nach und nach stattfinden, ohne daß die Körper ihre Gestalt verlieren; was jedoch nur in soweit möglich ist, als Elemente von Innen nach Außen, und andere von Außen nach Innen geschafft werden. Begreiflich können nur elektrische Kräfte solche Fortschaffungen bewirken. Da die Verwandtschaften nur in unendlich kleinen Entfernungen wirken, so können sie nur im

Spiele sein, um die Wirkung zu beginnen, aber nicht zu beendigen. Unter Cementirung verstehen wir die Molekularwirkung, vermittelst welcher Elemente von verschiedenen Körpern in das Innere der Körper gebracht werden, während andere ausgetrieben werden und dies, ohne daß der Körper seine Form verliere.

Das auffallendste Beispiel, das man von einer natürlichen Cementirung anführen kann, sind unstreitig die goldhaltigen Kiese in Sibirien, welche unter dem Einflusse atmosphärischer Agentien ihren Schwefel verloren und dem Wasser seinen Sauerstoff entzogen haben, um sich mit Beibehaltung ihrer Gestalt, in ein Superoxydhydrat zu verwandeln. Die Kiese, welche diese Umwandlung erleiden, sind gerade diejenigen, welche bedeutende Mengen Gold in einem Zustande der äußersten Zertheilung enthalten, das bisweilen hier und da in kleinen dem Auge sichtbaren Stückchen zerstreut ist. Demnach darf man gar wohl glauben, daß das Volta'sche Paar und das Eisensupersulfür die elektrochemische Wirkung bedinge, vermöge welcher das doppelte, in Frage stehende Fortschaffen bewirkt wird.

Die Wirkung fängt zuerst an der Oberfläche an; es bildet sich natürlicher Weise Eisensuperoxydhydrat mit Entwicklung von Schwefelwasserstoff oder bloß von Wasserstoff mit einem Schwefelniederschlage. Die Moleküle der neuen Zusammensetzung sind wahrscheinlich ziemlich von einander entfernt, um die Elemente durchzulassen, welche von der Wirkung des Stromes fortgeschafft werden, der aus der Oxydirung der Schichte entspringt, die unter derjenigen liegt, welche ein Hydrat ist.

Wir wollen die elektrochemische Theorie der Erscheinung vortragen, welche eine wichtige Rolle in der Natur spielt. Um unsere Begriffe auf etwas Festes zu richten, wollen wir als Beispiel die Cementirung nehmen, vermöge welcher sich das Eisen in seiner Verbindung mit dem Kohlenstoffe durch die Wärme,

in Stahl verwandet. Man muß zuerst als Grundsatz aufstellen, daß, wenn ein Körper die Wirkungen der Cementirung erleidet, es unerläßlich ist, daß die molekularen Zwischenräume den eingehenden und ausgehenden Partikelchen einen Weg verstatten, denn sonst wäre die Erscheinung nicht möglich.

Wir wollen uns jetzt die elektrischen Wirkungen, die in den chemischen Wirkungen und besonders bei dem Verbrennen der Kohle hervorgebracht wurden, ins Gedächtniß zurückrufen, Wirkungen, welche sehr vollständig beschrieben wurden, so daß es überflüssig ist, sie hier zu wiederholen.

Es sei Taf. XI. Fig. 16 ffff eine Reihe von einer gewissen Anzahl von Eisenatomen, f'f'f'f' die anstoßende Reihe Moleküle von demselben Metalle, cccc und c'c'c'c' zwei anstoßende Reihen Kohlenstoff. Von dem Augenblicke an, wo sich f und c zu Bildung des Stahls miteinander verbinden, so lassen ffff negative Elektricität entweichen, während cccc, welche die Rolle einer Säure spielen, positive Elektricität entwickeln. Es wird also ein elektrischer Strom vermittelst der noch nicht verbundenen Partikelchen bewirkt; nun befinden sich die zusammengesetzten Atome fc fc fc, deren Temperatur die Glühhitze ist, augenscheinlich in einem instabilen Gleichgewichtszustande in Beziehung auf f' f' f' f' und c' c' c' c', weil die Aggregationskraft, welche sie mit diesen letzteren verband, sehr geschwächt und sogar vernichtet sein muß; in Folge dieser Instabilität können also fc fc fc gewisse schwingende Bewegungen um ihre Gleichgewichtslage hervorbringen, indem sie der Wirkung des Stromes gehorchen. Von dem Augenblicke nun, wo ccc in die Wirksamkeitssphäre f'f'f'f' und fff in die von c'c'c' treten, entsteht eine doppelte Verbindung von cccc, mit f'f'f'f' und von ffff mit c'c'c'c', vermittelst welcher cccc in das Innere des Eisens eindringen. Setzt man das nämliche Raisonnement fort, so ist

es begreiflich, wie die zweite Reihe der Kohlenstoff-atome ihre Stelle einer andern und so fort abtreten könne. Man bekommt alsdann zwei Atome Stahl, das eine f′c und das andere fc′. Bei dieser Molekularbewegung müssen die elektrischen Zustände der Atome eine sehr wichtige Rolle spielen, und wirklich ist f elektropositiv, c elektronegativ; cf′ muß in Folge des elektrischen Zustandes von f, mit welchem es im Contakte ist, nothwendig positiv sein; da sich alsdann bei der schwingenden Bewegung f′ und c in zwei entgegengesetzten elektrischen Zuständen befinden, welche den status nascens charakterisiren, so können sie sich mit einander verbinden; ebenso verhält es sich mit f in Beziehung auf c′.

Man muß annehmen, daß die Wirkung der Wärme den Molekülen eine gewisse Beweglichkeit mittheile; eine sehr annehmbare Voraussetzung, weil sich diese Beweglichkeit in den Molekülen einiger Salze vorfindet, wie das schwefelsaure Zink bei einer Temperatur von + 52° ein Beispiel davon ist; sie verlieren ihre natürliche Gleichgewichtslage, was nur in so weit stattfinden kann, als ihre Moleküle geschickt sind, gewisse Bewegungen vorzunehmen. Nichts widersetzt sich also der Annahme dieser Molekularbewegung bei niederen Temperaturen in gewissen Körpern, bei hohen in andern.

Dies sind die rationellsten Angaben, welche bei der Cementirung dienen können, indem man sich auf die Wirkung der elektrischen Kräfte stützt.

Von den metallischen Chlorüren und Doppelchlorüren.

Das sogleich zu beschreibende Verfahren kann nicht bloß dazu dienen, einige metallische Chlorüre, sondern auch andere Zusammensetzungen zu erhalten.

Man weiß, daß, wenn man eine Silberplatte

mit Salzsäure außerhalb der Berührung mit der Luft in Contakt bringt, das Metall nicht merklich angegriffen wird. Wenn man nun mit der Silberplatte ein Stück gewöhnlicher Kohle, die vorläufig mit einer Säure behandelt wurde, um das Alkali, das sich in derselben befinden kann, wegzuschaffen, oder ein Stück Anthrazit, welcher wie die Kohle oder das Wasserblei ein Leiter der Elektricität ist, in Contakt bringt, so ändern sich die Sachen: findet der Contakt zwischen dem Silber und der Kohle Statt, so gibt die sehr schwache Wirkung, welche die Säure auf das Silber ausübt, einem Strome das Entstehen, dessen Wirkung darin besteht, daß die Silberplatte der positive und die Kohle der negative Pol ist. Daraus erhellt, daß die Wirkung des Stroms diejenige vermehrt, welche die Säure auf das Silber ausübt. Demnach begibt sich das Chlor durch diese doppelte Wirkung auf das Silber und der Wasserstoff auf die Kohle. Das Chlorsilber krystallisirt, in dem Verhältniß als es sich bildet, in Oktaedern, weil sich nichts der regelmäßigen Gruppirung der Moleküle widersetzt. Da sich der Wasserstoff im status nascens befindet, so verbindet er sich mit dem Kohlenstoffe, welcher wegen seines elektrischen Zustandes gleichfalls im status nascens ist. Wird die Röhre geschlossen, so ist die Spannung des Gases bald stark genug, sie zu zerbrechen. Die Chlorsilberkrystalle nehmen nach und nach zu; nach Verfluß von einem oder zwei Jahren haben sie mehrere Millimeter Seitenfläche. Nimmt man statt der Silberplatte eine Kupferplatte, so bringt die schwache chemische Reaktion, welche aus dem Contakte der Säure mit dem Kupfer entspringt, elektrische Erscheinungen hervor, welche gleichfalls die Energie der Verwandtschaften vermehren; nach Verfluß einiger Zeit überzieht sich die Platte mit Krystallen von Chlorkupfer, die sehr glänzend sind und eine große Brechbarkeit

besitzen. Setzt man den Versuch außer der Berührung der Luft fort, so ändert die Flüssigkeit ihre Farbe; sie wird dunkelbraun und die Krystalle sind nicht mehr sichtbar. Der Kohlenstoff wird alsdann angegriffen und es entsteht daraus eine Verbindung, die noch nicht untersucht worden ist.

Ehe wir unsern Vortrag über die einfachen Verbindungen fortsetzen, müssen wir die Verfahrungsarten kennen lehren, wodurch man die doppelten Verbindungen erhalten kann, welche die Chemie nicht immer hervorbringen kann, weil sie selten die Elemente in den verlangten Bedingungen auf einander wirken lassen kann. Eine Uförmige Röhre wird in ihrem unteren Theile mit wie gewöhnlich zubereitetem Thone angefüllt; in einen der Schenkel thut man eine Lösung von salpetersaurem Kupfer, in die andere eine Lösung von Chlornatrium; sodann taucht man in jeden derselben das Ende einer Kupferplatte; man verstopft die beiden Oeffnungen. In Folge der Reaktion der beiden Lösungen auf einander und der Lösung des Chlors auf das Kupfer entsteht ein doppelter elektrischer Strom, dessen Richtung so geht, daß das Ende, welches in die Nitratlösung taucht, der negative Pol des Apparates ist. Die Wirkung des Stroms ist hinreichend, das salpetersaure Kupfer zu zersetzen; das Kupfer setzt sich an dem negativen Ende ab, und da die Wirkung sehr langsam ist, so krystallisirt das Metall. Die in den andern Schenkel geschaffte Salpetersäure und der Sauerstoff geben einer der chemischen Reaktionen, durch welche der Strom erzeugt wurde, eine neue Energie. Das Kupferende, das sich in der Chlorürlösung befindet, strebt vor Allem darnach, dieses Salz zu zersetzen: es bildet sich Chlorkupfer, das sich mit dem Chlornatrium verbindet. Nach und nach krystallisirt diese Verbindung auf der positiven Platte in Tetraedern. Will man Krystalle von 2 bis 3 Millimetern Seitenfläche haben, so

muß man den Apparat lange Zeit funktioniren lassen; der Erfolg des Versuchs hängt von dem Hindernisse ab, das man der Mischung der in den beiden Schenkeln der Röhre enthaltenen Flüssigkeiten entgegenstellt; die Salpetersäure trägt zu diesen Reaktionen dadurch bei, daß sie zu der Zersetzung des Kochsalzes mithilft, weil man salpetersaures Natron wiederfindet. Der in den positiven Schenkel gebrachte Sauerstoff oxydirt das Natrium, um Natron zu bilden, und nicht das Kupfer. Die Erzeugung des krystallisirten doppelten Chlorkupfer- und Chlornatrium wird nur in den von uns angezeigten Umständen bewerkstelligt; denn mit einem Strome von einer gewissen Intensität kann, da die beiden Salze zersetzt werden, keine Krystallisation zu Stande kommen.

Die Chlorüre von Ammoniak, Kalcium, Kalium, Barium, Strontium geben mit dem Kupfer analoge Produkte, welche in regelmäßigen Tetraedern krystallisiren. Alle diese Chlorüre haben zwar die nämliche atomische Zusammensetzung, d. h. sie sind aus 1 Atom Base und 2 Atome Chlor gebildet, sie müssen demnach isomorphen Zusammensetzungen das Entstehen geben; diese doppelten Zusammensetzungen bestehen aus 1 Atome von jedem der beiden Chlorüre. Platten von Silber und Blei geben mit den früher erwähnten alkalinischen und erdigen Chlorüren, gleichfalls isomorphe Verbindungen; was die andern Metalle anbetrifft, so geben nicht alle ähnliche Produkte, weil die atomische Zusammensetzung nicht dieselbe ist. So ist das doppelte Chlorür von Kalium und Zinn, das in prismatischen Nadeln krystallisirt. Wir müssen auf einen wichtigen Umstand aufmerksam machen, der sich während der Krystallisation einer großen Anzahl mineralischer Substanzen, die sich in den Gängen finden, oft wiederholen mußte: in den ersten Zeiten der Bildung sind die Krystalle ganz; nach und nach aber bilden sich in dem Verhältnisse als

die Lösung weniger concentrirt wird, Abstumpfungen an den Winkeln. Ein anderes Verfahren zu Bildung der Chlorüre: auf den Boden einer Röhre bringt man Chlorquecksilber, sodann Wasser darauf und taucht eine Kupferplatte hinein, die sich bald amalgamirt; es bildet sich zu gleicher Zeit Chlorkupfer, das in Tetraedern krystallisirt.

Von den Sulfüren und Doppelsulfüren.

Die früher beschriebenen Uförmigen Röhren werden uns abermals Dienste leisten; anstatt aber eine einzige anzuwenden, vereint man mehrere miteinander, um eine Säule zu bilden; zu diesem Ende bringt man das Kupferende der Salzlösung einer Röhre mit dem Kupferende der Lösung des salpetersauren Kupfers der andern in Verbindung. Diese Anordnung ist ganz die einer Säule. Jetzt thut man in einen der Schenkel einer Röhre Schwefelkalium; in den andern eine Lösung von salpetersaurem Kupfer; und richtet die Apparate, wie so eben gesagt worden, ein, indem man in die erste Lösung eine Silber- und in die andere eine Kupferplatte taucht; durch hinlängliche Vermehrung der Zahl der Röhren und Anfeuchtung des Thones mit der Lösung von salpetersaurem Kupfer, um den Durchgang des Stromes zu erleichtern, erlangt dieser eine solche Intensität, daß man sich oft genöthigt sieht, die Zahl der Paare zu vermindern, wenn man nicht haben will, daß alle Verbindungen aufgehoben werden. Mit einem Apparate von ein Dutzend Röhren bemerkt man nach Verfluß von 5 bis 6 Stunden Kupferkrystalle auf den Kupferplatten und oktaedrische Krystalle von Schwefelsilber auf der Silberplatte.

Wenn der Apparat vierzehn Tage lang ohne Unterbrechung funktionirt hat, so sind die Silberplatten, ohne ihre Gestalt zu verändern, ganz in Schwefel-

silber verwandelt, nur wurde ihr Volumen vergrößert und die Krystalle des Sulfürs waren vollkommen denjenigen ähnlich, die man bisweilen an Silberstücken sieht, welche in Abtritten gelegen haben.

Man kann die nämlichen Erscheinungen mit einem einzigen Paare erhalten, nur braucht es längere Zeit. Nichts ist einfacher, als diese Erscheinungen zu analysiren: Reaktion der beiden Flüssigkeiten auf einander; Reaktion des Schwefelkaliums auf das Silber; zwei chemische Wirkungen, welche zwei elektrische Ströme erzeugen, die eine solche Richtung haben, daß das Kupfer der negative Pol ist. Das Nitrat wird zersetzt; es findet ein Niederschlag von Kupfer, Fortschaffung des Sauerstoffs und der Salpetersäure auf das Silber in dem Schwefelkalium Statt; der Sauerstoff oxydirt das Kalium und die Salpetersäure verbindet sich mit dem gebildeten Kali; während der Schwefel sich zu dem Silber begibt, sich mit demselben verbindet und ein Sulfür bildet, das in Folge der langsamen Wirkungen krystallisirt. So wie einmal die Oberfläche des Silbers mit Krystallen, welche mikroskopisch sind, bedeckt ist, so dringt der von dem Strome fortgeschaffte Schwefel in die Zwischenräume der ersten gebildeten Krystalle und erreicht das unten befindliche Silber, bis die ganze Platte zersetzt ist, woraus eine wahre Pseudomorphose entsteht. Die Vereinigung aller dieser aufeinander folgenden Bodensätze bildet eine gleichartige und ziemlich compakte krystallinische Masse. Wir haben hier eine ächte Cementirung, und wahrscheinlich gehen die, welche in der Natur stattfinden, auf die nämliche Weise vor sich.

Es ist auch wirklich begreiflich, daß, wenn die Ströme in den Körpern cirkuliren und Elemente mit sich nehmen, deren Dimensionen es ihnen gestatten, durch die Molekularzwischenräume zu gehen, kein Hinderniß alsdann stattfinde, damit eben diese Elemente auf die constituirenden Theile der Körper wirken.

Wir wollen zu den Veränderungen übergehen, welche bisweilen Silberstücke in den Abtritten erleiden, wovon vorhin gesprochen wurde.

Wenn sich das Silber in einem Abtritte befindet, so reagiren die Ammoniaksulfüre oder andere, die sich in den ausgeworfenen Stoffen befinden, auf das Silber, das sich bald in ein Sulfür verwandelt.

Was ist aber erforderlich, damit sich die früher beschriebenen elektrischen Erscheinungen wieder erzeugen? Das Silber braucht sich ganz einfach nur im Contakte mit einem verkohlten Stoffe zu befinden, der von irgend einem zersetzten organischen Körper herrührt, um auf der einen Seite mit dem Silber, auf der andern mit den Sulfüren, auf welche der Sauerstoff der Luft so reagirt, daß dieses Gas dasjenige ersetzt, welches von der Reduktion des Kupferoxyds in dem vorerwähnten Versuche herrührt, ein Volta'sches Paar zu bilden.

In diesem, so wie in allen elektrochemischen Versuchen im Allgemeinen, bei welchen man zum Zwecke hat, natürliche Zusammensetzungen zu bilden, vereint man die günstigsten Umstände zu Bildung dieser Zusammensetzungen, Umstände, welche der Zufall nicht immer zusammenbringt.

Bei den vorhin beschriebenen Apparaten hat man das Kupfer dem Silber substituirt, um das Sulfür von diesem letzteren Metalle zu erhalten: da aber die Erscheinungen verschieden sind, je nachdem man mit dem einfachen oder zweifachen Schwefelkalium operirt, so muß man das, was in diesen beiden letzteren Fällen vorgeht, beschreiben.

Mit dem Supersulfür bemerkt man nach Verfluß einiger Tage an den Wänden der Röhre lange und schöne, weiße, etwas atlasartige, strahlige Nadeln, welche nichts anderes sind als ein unlösliches Doppelsulfür von Kupfer und Kalium. Diese Zusammensetzung erleidet in Berührung mit der Luft keine

Veränderung; mit Salpetersäure behandelt, gibt sie schwefelsaures Kali und schwefelsaures Kupfer mit Entwicklung von salpetrigem Gase und sogar ein Nitrat dieser beiden Basen. Bisweilen ereignet es sich auch, daß sich die Kupferplatte mit kleinen Höckerchen von dieser Substanz überzieht. Läßt man die Wirkung fortdauern, so zersetzen der Sauerstoff und die Salpetersäure, welche beständig in den positiven Schenkel kommen, das Doppelsulfür und die schönen Nadeln verschwinden nach und nach. Außer den Kalisalzen, welche aufgelöst bleiben, erhält man auch noch kleine, regenbogenfarbige Krystalle von Schwefelkupfer, die mit Schwefel in Nadeln vermischt sind.

Man kann sagen, daß im Allgemeinen bei der Bildung der elektrochemischen Zusammensetzungen, eine Zusammensetzung durch eine andere und dies mehrere Male hintereinander so ersetzt wird, daß der Fall eintritt, daß man sieht, wie sich bei einer Operation drei bis vier verschiedene Zusammensetzungen erzeugen, die sich weder in der Zusammensetzung noch in der Krystallisation gleichen.

Diese aufeinanderfolgende Bildung unmittelbarer Produkte ist der ausgezeichnetste und originellste Charakter der elektrochemischen Methode, um Zusammensetzungen hervorzubringen, welche denen in der Natur ähnlich sind.

Mit dem einfachen Schwefelkalium, dem Kupfer und einer Verlängerung der Wirkung sind die Reaktionen die nämlichen, wie wenn man mit dem Silber operirte, d. h. Zersetzung des Doppelsulfürs, Bildung eines krystallisirten Schwefelkupfers von einem grauen metallischen Aussehen, dessen Gestalt wegen der Kleinheit der Krystalle schwer zu bestimmen ist.

Man kann gleichfalls mit dem Supersulfür von Kalium das einfache Sulfür erhalten; es erscheint bisweilen unmittelbar, wenn der Strom keine große zersetzende Kraft besitzt oder in Folge der Zersetzung des

Doppelsulfürs. Da in diesem letzteren Falle das Schwefelkalium weggeschafft wird, wenn die Wirkung sehr langsam und die Menge Sauerstoff und Salpetersäure nur hinreichend ist, um auf das Schwefelkalium zu reagiren, so wird das Schwefelkupfer frei und krystallisirt.

Wenn man in den Apparaten das Blei dem Kupfer substituirt und mit dem einfachen Schwefelkalium operirt, so erhält man Erscheinungen, welche den vom Silber hervorgebrachten ähnlich sind. Das Schwefelblei befindet sich in den ersten Augenblicken in einem staubigen Zustande; in dem Verhältnisse aber, als die Lösung weniger concentrirt wird, setzen sich auf der Bleiplatte höckerige, krystallinische Massen von Schwefelblei ab, welche alle Eigenschaften des eigentlichen Bleiglanzes haben. Es ereignet sich auch bisweilen, daß man das Doppelsulfür von Kalium und Blei in weißen Nadeln erhält. Im Allgemeinen haben alle diese Produkte das nämliche Aussehen, wie die Zusammensetzungen, welche denen der Natur ähnlich sind.

Anderes Verfahren. Man nimmt eine an einem Ende verschlossene Röhre von 5 bis 6 Millimeter im Durchmesser und thut schwarzes Schwefelquecksilber in einer Höhe von ungefähr 2 bis 3 Centimetern hinein. Man gießt darüber eine Auflösung von Chlormagnesium, taucht bis auf den Boden eine Bleiplatte hinein und verschließt luftdicht. Das Ganze wird sodann den freiwilligen, elektrochemischen und anderen Wirkungen überlassen.

Einen Monat oder 40 Tage nachher fängt man an, auf der Wand der Röhre über dem Schwefel eine sehr dünne, mit Metallglanz versehene Schichte zu bemerken, die sich leicht von derselben losmacht und sich gegen die Platte hin mit kleinen oktaedrischen oder sich von dem Würfel ableitenden Krystallen überzieht, welche wie Bleiglanz aussehen. Bei dem Oeffnen der Röhre entwickelt sich ein Geruch, der den Verbin-

dungen des Schwefels mit dem Wasserstoffe oder dem Chlore eigen ist. Die Flüssigkeit entwickelt überdies schwefelige Säure und der untere Theil der Platte ist in Folge der Verbindung des Bleis mit dem Quecksilber brüchig geworden. Allerdings sind diese Erscheinungen complicirt, und doch ist die Elektricität im Spiele gewesen, um sie hervorzubringen. Wie kann man nun den Antheil der elektrischen Kräfte bei allen diesen mannigfaltigen Erscheinungen erkennen?

Man weiß, daß, wenn das Blei mit einer Lösung von alkalinischem oder erdigem Chlorür in Contakt gebracht wird, Bildung eines Doppelchlorürs stattfindet, das Alkali oder die Erde sichtbar wird. In Folge dieser Reaktion ist das Metall negativ und die Flüssigkeit positiv. Wären diese beiden Substanzen allein in der Röhre, so gäbe es keinen elektrischen Strom. Aber die Cirkulation des elektrischen Fluidums kann einerseits durch die Vermittlung des Schwefelquecksilbers und andererseits durch die unendlich dünne, der Wand der Röhre adhärirende Schichte der Flüssigkeit hervorgebracht werden, eine Schichte, deren Dichtheit nicht die nämliche mit der der umgebenden Flüssigkeit ist. Auf diese Weise verhält sich die Wand wie die dritte Röhre, welche zu Herstellung der Cirkulation des elektrischen Stromes erfoderlich ist.

Auf der andern Seite wird das Schwefelquecksilber merklich von dem Salzwasser angegriffen; das Quecksilber amalgamirt sich mit dem Blei und der frei gewordene Schwefel wird an den oberen Theil der Bleiplatte geschafft, wo er Chlorblei antrifft, das er unter Bildung von Schwefelblei zersetzt, und da diese Wirkung sehr langsam vor sich geht, so können sich die Moleküle dieses Schwefels nach den Gesetzen der Krystallisation gruppiren.

Wir wollen jetzt sehen, wie die Wand der Röhre dabei eine Rolle spielt. Weil das Blei angegriffen wird, das Schwefelquecksilber sich nach und nach auf-

löst und die der Wand adhärirende Schichte der Chlorürlösung nicht die nämliche Dichtheit mit der der umgebenden Flüssigkeit hat, so folgt daraus, daß man die Wand für den negativen Pol halten dürfe, sie muß demnach unaufhörlich darnach streben, das Blei anzuziehen und das Chlor gegen die Bleiplatte zu treiben; dieses Metall kann sich mit dem Schwefel des aufgelösten Schwefelquecksilbers verbinden; auf der andern Seite kann es auch geschehen, daß das Schwefelquecksilber nicht unmittelbar auf das Chlorblei wirken kann.

Bevor wir das, was wir über die Sulfüre zu sagen haben, beendigen, müssen wir noch ein sehr einfaches Verfahren angeben, um das Schwefelsilber in Oktaedern krystallisirt zu erhalten. Die Krystalle sind vollkommene Oktaeder mit Metallglanz und rivalisiren mit dem Vollkommensten, was die Natur in der Art hervorgebracht hat.

Man nimmt eine wie schon oft angegeben wurde, hergerichtete Uförmige Röhre; in den einen Schenkel thut man eine Lösung von salpetersaurem Silber in den andern eine gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Kali, die von der Zersetzung des einfachen Schwefelkaliums an der Luft herrührt; man stellt die Verbindung zwischen den beiden Schenkeln vermittelst einer Silberplatte her. Das Supersulfid reagirt auf das Silber und daraus entspringen die vorhin beschriebenen elektrochemischen Erscheinungen. Es bildet sich in dem positiven Schenkel salpetersaures und schwefelsaures Kali, weil der Sauerstoff und die Sapetersäure zuerst auf das unterschwefligsaure Kali wirken. Was wird nachher aus dem unterschwefligsauren Silber? Wenn der Schenkel mit der Luft in Verbindung steht, so verdunstet die Lösung nach und nach, und es setzen sich zu gleicher Zeit theils in dem Thone, theils auf der Silberplatte hübsche Oktaeder von Schwefelsilber ab. Wie geht es aber zu, daß man in diesem

Falle Schwefelsilber statt des unterschwefeligsauren erhält? Wenn eine elektrochemische Wirkung sehr schwach ist, wie sich dies gegen das Ende der Operationen ereignet, so beschränkt sich die Wirkung des positiven Pols bloß darauf, den Sauerstoff auf der einen Seite dem Silberoxyde und auf der andern der überschwefligen Säure zu entziehen; es entsteht alsdann ein Schwefelsilber. In diesem Falle spielt der Sauerstoff bloß eine desoxydirende Rolle in Beziehung auf die Körper, mit denen er im Contakte ist.

Das Schwefeleisen, wenigstens das einfache Sulfür, ist wegen der Raschheit, mit welcher sich die Elemente, aus denen es besteht, oxydiren, schwer zu bilden; es ist aber dennoch gelungen, dasselbe mit dem unterschwefligsauren Alkali in sehr kleinen, gelben, mit Metallglanz versehenen Krystallen zu erhalten, welche aber an der Luft schnell zersetzt wurden.

Die Kiese bilden sich sehr häufig in den Torfgruben, so wie in den Leitungsröhren gewisser Mineralwasser.

Das einfache Schwefeleisen besteht aus 1 Atome Eisen und 1 Atome Schwefel, d. h. diese beiden Elemente sind in demselben in dem nämlichen Verhältnisse, wie in dem einfach schwefelsauren Eisen. Befindet sich dieses Salz in Berührung mit Körpern, welche sehr begierig nach Sauerstoff sind und welche zu gleicher Zeit langsam die Schwefelsäure und das Eisenoxydul zersetzen können, so bildet sich ein einfaches Sulfür. Fournet hat Krystalle von diesem Sulfür auf einem Stücke Eisen gefunden, das von dem Wellbaum eines hydraulischen Rades herkam, wo es dazu diente, den Zapfen zu befestigen; man beschmierte die Achse mit fetten Stoffen, die mit Schwefelsäure gereinigt waren; auf diese Weise hat die Reaktion dieser Stoffe auf die Schwefelsäure, welche sie reduzirten, den Schwefel frei gemacht, der, als er das Eisen in dem Zustand einer großen Zertheilung mitten

unter den fetten Stoffen antraf, die Bildung der Kiese bewirkte. Einige Jahre reichten zu ihrer Erzeugung hin. Die Krystallisation kann nur einer sehr langsamen Bildung der Kiese zugeschrieben werden. Einer ähnlichen Ursache muß man die Bildung der Kiese auf dem Werkzeuge eines Bergmannes zuschreiben, das unter Trümmern in einem alten Stollen, der von den Römern, wie man sagt, zu Pont-Gibaud aufgegeben war, gefunden wurde. Das Eisen mußte im Contakte mit den verkohlten Stoffen, welche von der Zersetzung der organischen Materie herrühren, Volta'sche Paare bilden, welche, wie vorhin gesagt wurde, ihre Wirkung äußerten. Wir haben es dahin gebracht, Kiese von Superschwefeleisen zu bilden, welche die Form von Dodekaedern mit fünfeckigen Flächen haben, indem wir den selbstthätigen Wirkungen eine Mischung von schwefelsaurem Eisen, von schwefelsaurem Kalke und Oele in Verhältnissen überließen, die wir nicht angeben können, weil wir anfänglich nicht im Sinne hatten, diese Substanz zu erzeugen. Die Operation dauerte 4 bis 5 Jahre. Einige Krystalle waren zwei Millimeter groß.

Von den Jodüren und Doppel-Jodüren.

Um die Fruchtbarkeit der Methode der doppelten Zersetzungen, welche eine so große Rolle in der Natur spielen, deutlich zu zeigen, wird man noch von dem doppelten und einfachen Jodblei sprechen.

Da die metallischen Jodüre dem nämlichen Gesetze der Zusammensetzung wie die Sulfüre unterworfen sind, so muß man, wenn man, wie wir, operirt, ohne Schwierigkeit analoge Produkte erhalten.

In dem UApparate nehmen wir statt des Schwefelkaliums Jodkalium, und bedienen uns sodann eines Blei- und Kupferpaares, indem das Kupfer in

das salpetersaure Kupfer und das Blei in das Jodkalium taucht. In Folge der elektrochemischen Wirkungen, welche nach dem früher Vorgetragenen leicht zu erklären sind, bilden sich in dem positiven Schenkel lange, weiße, seidenartige, sehr feine Nadeln, welche diesen Schenkel ganz einnehmen und welche nichts anderes sind, als das Doppeljodür von Kalium und von Blei; dieses letztere ist in demselben in dem Zustande eines einfachen Jodürs.

Dies geht nun vor, so lange als einfaches Jodkalium zu zersetzen ist und sich in dem andern Schenkel ein großer Ueberschuß von salpetersaurem Kupfer befindet. Es tritt aber ein Punkt ein, wo alle diese hübschen, weißen Krystalle nach und nach verschwinden, indem sie von unten anfangen und durch schöne gelbe oktaedrische Krystalle von zweifachem Jodblei ersetzt werden. Wir wollen diese Erscheinungen erklären.

Die Salpetersäure und der Sauerstoff gehen in die doppelte Lösung; diese wird zersetzt; es bildet sich salpetersaures Kali. Das offen da liegende Jod begibt sich auf das freigewordene einfache Jodür und es bildet sich ein krystallisirtes zweifaches Jodblei, das ganz identisch mit dem ist, welches die Chemiker kennen. Das Kupfer, welches der nämlichen Wirkungsweise unterworfen ist, gibt anfänglich ein Doppeljodür in weißen krystallinischen Nadeln, sodann erhält man nach der Zersetzung hübsche, oktaedrische Krystalle. Man erhält das Jodsilber eben so leicht.

Wahrscheinlich würden die andern Metalle, deren Jodüre unlöslich sind, unter geeigneten Vorkehrungen ähnliche Resultate geben. Die unlöslichen Bromüre, Seleniüre können ohne allen Zweifel auf dieselbe Art gewonnen werden.

Diese Beispiele zeigen die Anwendung der Methode der doppelten Verbindungen, um auf die einfachen zu kommen. Wir wiederholen, daß man in der Elektrochemie, wenn man eine unlösliche Ver-

bindung bilden und dieselbe krystallisirt erhalten will, sie mit einer andern in Verbindung treten lassen, und diese vermittelst der elektrochemischen Wirkung wegschaffen müsse.

Darstellung einer allgemeinen Methode, um verschiedene Produkte, den Schwefel, das Sulfat und Carbonat vom Baryt, Blei u. s. w. krystallisirt zu erhalten.

Der einfachste Apparat, den man anwendet, um gleichzeitig metallische, erdige, unlösliche Salze zu bilden, ist äußerst einfach zusammengesetzt. Er besteht aus zwei Gläsern, die durch eine gekrümmte und mit feuchtem Thone angefüllte Röhre verbunden sind. In das eine gießt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupfer, in das andere Alkohol, und feuchtet den Thon mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kali an; in den Alkohol taucht eine Bleiplatte und in die Kupferlösung eine Kupferplatte ein; diese beiden Platten werden mit einander in Verbindung gebracht. Der Alkohol hat 33°. Die hervorgebrachten Wirkungen sind folgende: das schwefelsaure Kupfer wird bald in Folge der elektrischen Wirkungen zersetzt, welche von der Reaktion der beiden Flüssigkeiten aufeinander und des Alkohols auf das Blei herrühren. Das Kupfer wird auf der gleichnamigen Platte reduzirt; der Sauerstoff und die Schwefelsäure begeben sich nach der Bleiplatte hin; anstatt aber schwefelsaures Blei zu erhalten, bildet sich in wenigen Tagen eine große Menge oktaedrischer Krystalle von salpetrigsaurem Blei, und bisweilen nach der Intensität des Stromes Krystalle von salpetersaurem Blei. Diese Resultate beweisen, daß die Schwefelsäure bei ihrem Durchgang durch den Thon das salpetersaure Kali zersetzt, sich mit dem

Kali in Folge einer stärkeren Verwandtschaft verbindet, während sich die freigewordene Salpetersäure auf das Blei begibt.

Der folgende Versuch zeigt den Nutzen, den man aus der Experimentirweise ziehen kann, die wir zu Bildung verschiedener Zusammensetzungen angewandt haben. Statt des Alkohols nimmt man eine alkoholische Auflösung von sulfokohlensaurem Kali, ohne etwas an der angegebenen Einrichtung zu ändern. Es geht nun Folgendes vor. Das sulfokohlensaure Kali, dessen Lösung nach und nach an der Luft zersetzt wird, findet sich unter günstigen Umständen, so daß schwache elektrochemische Wirkungen Veränderungen in dem Zustande der Verbindung seiner Moleküle hervorbringen. Nach der Natur der elektrischen Wirkungen, welche aus den verschiedenen hervorgebrachten chemischen Reaktionen entspringen, ist das Blei der positive, das Kupfer der negative Pol. Das Kupfer setzt sich auf der gleichnamigen Platte ab; der Sauerstoff und die Schwefelsäure werden nach dem Blei hingeschafft; die Schwefelsäure zersetzt das salpetersaure Kali, das sich in dem Thone befindet, so daß sich der Sauerstoff und die Salpetersäure allein in das sulfokohlensaure Salz begeben, das zersetzt wird und dessen Elemente zum Theil oxydirt, zum Theil getrennt werden. Es bildet sich alsdann kohlensaures Kali, das an den Wänden des Gefäßes krystallisirt, schwefelsaures Kali, ein Sulfat und Carbonat von Blei, sulfokohlensaures Kali und Blei in nadelförmigen Krystallen, endlich Schwefel, der von der Zersetzung des Sulfürs herrührt und der auf der Bleiplatte in Oktaedern wie in der Natur krystallisirt. Im Verlaufe eines Monats erlangen diese Krystalle bisweilen einen Millimeter und noch mehr Seitenfläche.

Die Produkte sind mit dem Grade der Concentrirung der Auflösung und wahrscheinlich mit der Intensität des Stromes verschieden. Mit einer alko-

holischen Lösung von sulfokohlensaurem Salze, die mit Wasser verdünnt wurde, erhält man wenig Schwefel und eine große Menge schwefelkohlensaures Blei und Kali. Diese Verschiedenheiten in den Resultaten hängen von den Verhältnissen ab, welche zwischen den Verwandtschaften der verschiedenen Körper, ihren Mengen und den Intensitäten des Stromes stattfinden, welche Verhältnisse nach der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten und der Energie der den chemischen Strom erzeugenden chemischen Wirkung verschieden sind.

Bei den vorhergehenden Versuchen hebt die Schwefelsäure die Verbindung des Kali mit der Salpetersäure nur wegen der geringen Energie der elektrochemischen Wirkung auf; denn ist die Wirkung sehr beträchtlich, so werden alle Säuren ohne Unterschied an den positiven Pol geschafft.

Der elektrische Strom, dessen wir uns bedienten, rührte von zwei Ursachen, von der chemischen Reaktion der zwei Flüssigkeiten, die vermittelst des feuchten Thones mit einander in Verbindung stehen, auf einander und von der chemischen Wirkung des Sulfocarbonats auf das in dasselbe tauchende Metall her. Ist die erste Reaktion hinlänglich energisch, so kann man die zweite entbehren; hat diese eine geeignete Intensität, so ist die erste überflüssig; sind aber beide schwach, und haben die Ströme, welche daraus entspringen, gleiche Richtung, so wird alsdann ihre Summe zu Erzeugung der elektrochemischen Erscheinungen unerläßlich. Es ereignet sich oft, daß diese beide Ströme so schwach sind, daß die Reduktion des Kupferoxydes nicht Statt hat. Es wird keine Wirkung mehr hervorgebracht, und es ist vergeblich, den Versuch weiter zu treiben; man muß alsdann den Apparat ändern.

Es wäre zu wünschen, daß man immer mit Lösungen operiren könnte, die auf einander chemische Wir-

kungen äußerten, welche hinreichend energisch wären, Strömen das Entstehen zu geben, die kräftig genug sind, wenn die Platte, welche in die wirksame Flüssigkeit eintaucht, von Gold oder Platin, anstatt von Blei oder von Kupfer ist, um die Phänomene der Zersetzung und der Wiederzusammensetzung unabhängig von der Reaktion der Elemente, die auf diese letzteren Metalle geschafft werden, leicht untersuchen zu können.

Man kann diesen Mangel einer hinreichenden Reaktion der Flüssigkeiten dadurch abhelfen, daß man mit dem zusammengesetzten Apparate operirt, den wir sogleich beschreiben wollen, und welcher es möglich macht, die Wirkung dieser Elemente auf den Elektroden, wenn man will, zu vermeiden.

Dieser Apparat (Taf. XI. Fig. 13) besteht aus 3 Gläsern A A′ A″, die in einer Reihe und nicht weit von einander stehen.

Das erste ist mit einer Lösung von salpeter- oder schwefelsaurem Kupfer angefüllt, das zweite mit einer Lösung der Substanz, mit welcher man operiren will, und das dritte mit der sauren oder salzigen Lösung, auf welche das oxydirbare Metall wirken soll, das man in dieselbe taucht, und woraus der elektrische Strom entspringen muß.

A communizirt mit A′ vermittelst einer gekrümmten gläsernen Röhre abc, die mit Thon angefüllt und mit einer Lösung angefeuchtet ist, deren Natur von der Wirkung, die man in A′ hervorbringen will, abhängt. A′ und A″ communiziren vermittelst einer Platin- oder Goldplatte a′b′c′. Man taucht in A eine polirte Kupferplatte in A″ eine Zinkplatte und vereinigt diese beiden Platten durch einen Kupferdraht; man bringt endlich in A′ eine Sicherheitsröhre tt an, um den inneren Druck zu erkennen, wenn sich Gase entwickeln. Nach dieser Anordnung, welche zu Hervorbringung elektrochemischer Wirkungen die

vortheilhafteste ist, funktionirt der Apparat vermittelst des Volta'schen Paares z c.

Augenscheinlich ist das Ende der Platin= oder Goldplatte, die sich in der Lösung des Glases A' befindet, der positive Pol eines einfachen Apparates, dessen Wirkung langsam und stetig ist. Demnach gehen alle elektrochemische Operationen um diese Platte herum vor, weil sich auf dieselbe der Sauerstoff und die Säure begeben, welche aus der Zersetzung des in A befindlichen Metallsalzes entspringen.

Wir wollen eine Anwendung davon geben:

In das Glas A thut man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer; in das Glas A' eine andere von sulfokohlensaurem Kali, in die Zwischenröhre Thon, der mit einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Kali angefeuchtet ist und in das Glas A'' Salzwasser, in welches eine Zinkplatte taucht. So wie die Kette geschlossen ist, so wird das schwefelsaure Kupfer zersetzt; der Sauerstoff begibt sich nach α' sowie die Schwefelsäure, welche auf ihrem Wege in der Röhre a b c die Salpetersäure vertreibt, die sich mit dem Sauerstoffe nach A' verfügt, wo ihre Reaktionen die früher angegebenen Veränderungen, mit Ausnahme derjenigen bewirken, die sich auf das Bleioxyd beziehen.

Es ist oft am Platze, ein viertes Glas zwischen A und A' anzubringen, in das man eine hinreichende Menge der Salzauflösung thut, welche von der Schwefelsäure zersetzt werden soll, damit die in dem Glase A' hervorgebrachten Wirkungen nicht unterbrochen werden, wenn das ganze in dem Thone enthaltene Salz zersetzt ist. Will man also ein Gas oder eine Säure im status nascens nach A' schaffen, so darf man nur in den Thon eine Auflösung thun, welche durch die Reaktion der Schwefelsäure, die von der Zersetzung des schwefelsauren Kupfers herrührt, dieses Gas oder diese Säure frei werden läßt.

Ist hingegen davon die Rede, Wasserstoff oder ein elektronegatives Element dahin zu schaffen, so muß man die Communikationsmittel umkehren und a′b′c′ an die Stelle von abc und umgekehrt setzen. Wenn man endlich die Platinplatte durch eine Platte oxydirbaren Metalls ersetzt, so bringt man in die Zwischenlösung ein Oxyd, das, da es sich im status nascens befindet, zu Bildung der neuen Produkte beiträgt. Folgendes sind die Resultate mehrerer Versuche:

1) Man gießt in das Glas A′ eine alkoholische Lösung von sulfokohlensaurem Kali, in das Glas A eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer und in den Thon der Röhre abc eine Lösung von salpetersaurem Kali; 24 Stunden nachher ist die Reaktion des Sauerstoffes und der Salpetersäure auf die Auflösung des Sulfocarbonats bereits wahrnehmbar; denn man bemerkt auf dem Ende α' der Platinplatte die weiter oben angegebenen Produkte, d. h. Krystalle von Schwefel, von neutralem kohlensaurem Kali.

2) Mit demselben Apparate kann man das Dasein der Salpetersäure und das der Salzsäure in irgend einer Auflösung nachweisen, selbst wenn diese beiden Säuren sich nur in sehr geringer Menge in derselben befinden. Man ersetzt die Platinplatte a′b′c′ durch eine Goldplatte, thut in das Glas A eine Auflösung von schwefelsaurem Kupfer und in das Glas A′ und den Thon der Röhre abc eine Auflösung der Zusammensetzung, von welcher man annimmt, daß sie die beiden Säuren in Verbindung mit Basen enthalte. So wie der Apparat funktionirt, so treibt die Schwefelsäure die beiden Säuren aus ihren Verbindungen, und diese begeben sich mit dem Sauerstoffe, welcher von dem Kupferoxyde herrührt, auf das Ende α' der Goldplatte. Die Goldfarbe, die sich unmittelbar zeigt, gibt das Dasein der beiden Säuren an.

Durch diese Methode geht keiner der sauren Theile verloren.

3) Man füllt das Glas A′ mit einer Auflösung von schwefligsaurem Kali und ersetzt die Goldplatte a′b′c′ durch eine Kupferplatte. Da das Ende α' immer der positive Pol ist, so zieht er den Sauerstoff und die Salpetersäure an sich; diese letztere zersetzt die unterschweflige Säure und bemächtigt sich der Base; die schweflige Säure begibt sich auf das Kupferoxyd, das sich zu gleicher Zeit bildet und sich mit ihr verbindet; das schwefligsaure Kupfer verbindet sich selbst mit dem schwefligsauren Kali, woraus eine Zusammensetzung entspringt, die in schönen Oktaedern krystallisirt; da aber die Salpetersäure immerfort ankommt, so zersetzt sie endlich dieses doppelte schwefligsaure Salz, es entwickelt sich alsdann schwefligsaures Gas; das Schwefelkali wird in zweifach schwefligsaures und in salpetersaures Kali verwandelt. Was das schwefligsaure Kupfer anbetrifft, so wird es in durchsichtigen, lebhaftrothen Krystallen niedergeschlagen.

Diese drei Beispiele reichen hin, um die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu zeigen, die man mit dem so eben beschriebenen Apparate erhalten kann.

Von der Wirkung der Elektricität mit starker Spannung auf die unlöslichen Substanzen.

Als Davy der Wirkung einer Säule von einer großen Anzahl Paare vermittelst zweier Golddrähte zwei abgesonderte Theile destillirten Wassers, die in einer Glasröhre enthalten waren und durch Vermittlung einer feuchten animalischen oder vegetabilischen Substanz miteinander in Verbindung standen, aussetzte, so erhielt er eine Goldauflösung in der po-

sitiven und eine Natronlösung in der negativen Röhre. Das Chlor, so wie das Alkali wurden auf diese Weise von dem Glase geliefert.

Als er Gefäße aus Wachs nahm, so erhielt er auf der negativen Seite eine Mischung von Natron und Kali und auf der positiven Seite eine Mischung von Schwefel-, Salz- und Salpetersäure. Mit Harz schien die alkalinische Materie aus Kali zu bestehen.

Als er destillirtes Wasser in eine in einem Stücke weißen Marmors gemachte Vertiefung und in einen Platintiegel that, wovon beide durch Asbest miteinander communizirten, und der Tiegel mit dem positiven Pole und die Vertiefung mit dem negativen Pole in Verbindung stand, so erlangte das Wasser von dieser das Vermögen, in Folge des Daseins des Natrons und des Kalks die Curcumafarbe anzunehmen; das Natron zeigte sich nach eilf Operationen, wovon jede 2 Stunden dauerte, nicht mehr. An der positiven Seite erkannte er das Dasein des Chlors. Davy zog daraus den sehr richtigen Schluß, daß der weiße Marmor dem Meerwasser ausgesetzt gewesen war. Als er der Wirkung der Säule verschiedene mineralische Substanzen unterwarf, so fand er immer Natron, so daß es wenige Steine zu geben scheint, die nicht einige Theile salziger Stoffe enthalten. Man begreift die Möglichkeit dieser Mischung sehr leicht, wenn man bedenkt, daß die meisten Felsen augenscheinliche Spuren von ihrem früheren Aufenthalte unter dem Meere an sich tragen. Zwei Gefäße von compaktem schwefelsaurem Kalke, die mit Wasser gefüllt waren und mit feuchtem schwefelsauren Kalke in Verbindung standen, wurden mit einer Batterie von 100 Paaren in Communikation gesetzt: nach Verfluß einer Stunde enthielt das negative Gefäß eine reine und gesättigte Kalklösung und die andere eine ziemlich gesättigte Lösung Schwefelsäure.

Das Fluorkalcium wurde unter denselben Um-

ständen gleichfalls zersetzt und brachte analoge Erscheinungen hervor.

Der schwefelsaure Baryt widerstand mehr der zersetzenden Wirkung des Stroms; man erhielt aber endlich kohlensauren Baryt am negativen Pole.

Als ein Basalt, dessen Analyse auf 100 Theile 3½ Natron und ½ Theil Salzsäure mit 15 Theilen Kalk gegeben hatte, zehn Stunden lang der Volta-schen Wirkung unterworfen wurde, so offenbarte sich ein Chlorgeruch auf der positiven Seite und am andern Pole erhielt man eine Mischung von Kalk und Natron.

Der Lepidolit gab Kali.

Davy gelang es mit einer Säule von 150 Paaren, Natron aus einer gläsernen Röhre zu gewinnen, die mit destillirtem Wasser angefüllt war, das ihrer Wirkung unterworfen wurde.

Croß hat gleichfalls die Ströme, die von Säulen herkommen, die aus einer großen Anzahl Elemente bestehen und mit reinem Wasser geladen werden, zu Zersetzung unlöslicher Substanzen und zu Bildung verschiedener Zusammensetzungen angewandt.

Folgendes ist das Einzelne mehrerer seiner Versuche und die erhaltenen Resultate:

1) Eine Batterie von 100 Paaren zu 25 Quadratzollen, die mit Wasser geladen wurde und auf Schalen wirkte, die 1 Unze kohlensaure und schwefelsaure Alaunerde enthielten, gab schwefelsauren Baryt am positiven und Alaunerdekrystalle am negativen Pole.

2) Eine Batterie von 11 cylindrischen Paaren von 12 auf 4 Zollen, die ein halbes Jahr lang auf fluorkieselsaures Silber wirkte, gab Silberkrystalle am negativen, Kieselerdekrystalle und Chalcedon am positiven Pole.

3) Eine Batterie, die aus halbkreisförmigen Platten von 1¼ Zoll im Halbmesser bestanden, auf Glas-

gestellen lagen und fünf Monate lang durch einen porösen Backstein auf eine Lösung Kieselerde in Kali wirkte, gab kleine Quarzkrystalle am positiven Pole.

4) Eine Batterie von 30 Paaren von gleicher Größe wie die vorhergehenden, die auf eine Mischung von 1,20 Gr. schwefelsaures Blei, weißes Antimonoxyd, schwefelsaures Kupfer, einfach schwefelsaures Eisen, Wasser und 3,60 Gr. gemeines pulverisirtes Glas wirkte, gab auf dem negativen Drahte reines Kupfer in zwei Tagen und krystallisirte Eisenkiese in vier Tagen. Croß hat gefunden, daß er, wenn er die Apparate mit reinem Wasser lade, ihre Energie ohne merkliche Veränderung ein Jahr lang erhalten könne. Er erhielt endlich das Doppelsulfür von Silber und Antimon und das Kupferarseniat krystallisirt. Als er überdies bemerkt hatte, daß es in den Bergen von Quantock Kalkspath, der in dem Bausteine inkrustirt sei und Arragonit in einem Thonschiefer gebe, so schloß er daraus, daß diese Mineralien durch das Wasser gebildet seien, das in diese Felsen einsickerte; er sammelte dieses Wasser, unterwarf es der Wirkung eines seiner Apparate zehn Tage lang und brachte es durch dieses Verfahren dahin, Substanzen hervorzubringen, die den so eben erwähnten ähnlich waren. Er glaubte im Verlaufe seiner Versuche zu bemerken, daß das Licht der Vollkommenheit der Krystalle schade, weil er in einer kürzeren Zeit, und mit einem schwächeren elektrischen Vermögen die nämlichen Produkte im Schatten erhielt. Als er dem Versuche Fluorkieselsäure unterwarf, so erhielt er am negativen Pole Quarzkrystalle. Nach der progressiven Entwicklung dieser Krystalle bemerkte er anfänglich ein Hexagon, sodann strahlige Linien, die von seinem Mittelpunkt ausgehen; sodann bildeten sich Flächen parallel mit der Seite. Eine zufällige Bewegung während der Ope-

ration gab einem zweiten Krystalle das Entstehen, der eine Hemitropie mit dem ersten bildete.

Von der Wirkung der Ströme einer Elektricität mit schwacher Spannung auf die unlöslichen Substanzen.

Bis auf die neuesten Zeiten meinte man, daß man die unlöslichen Substanzen mit Hülfe der Elektricität nur unter Anwendung Volta'scher Apparate zersetzen könne, die aus einer mehr oder minder beträchlichen Anzahl von Elementen bestehen; man kann aber den nämlichen Zweck erreichen, wenn man zu gleicher Zeit die Verwandtschaften und die Wirkung der beiden Elektricitäten anwendet, welche bei der langsamen Reaktion zweier Körper aufeinander frei werden. Man weiß, daß, wenn die Elektricität, kraft welcher die Elemente eines Körpers verbunden sind, in einen Strom verwandelt werden könnte, dieser Strom alle erforderliche Elektricität haben würde, um die Trennung eben dieser Elemente zu bewerkstelligen. Wenn sich nun zwei Körper verbinden, so stellen die freigewordenen Elektricitäten genau die vor, welche das elektrische Vermögen ausmachen. Wenn man es nun dahin brächte, sie vollständig so zu sammeln, um einen Strom hervorzubringen, so würde dieser Strom die Trennung einer und derselben Zahl von Elementen bewirken. Leider können wir nur eine sehr schwache Menge der frei gewordenen Elektricitäten in einen Strom verwandeln, weil sich in der Flüssigkeit selbst eine Menge von Wiederzusammensetzungen erzeugt, aus welchen eine Wärmeentwicklung entsteht, welche das Leitungsvermögen um so mehr verstärkt; demnach nimmt, je mehr man die Zahl jener Wiedervereinigungen vermindert, die Intensität des Stromes um so mehr zu, und strebt also dahin, der Intensität einer Säule von

einer gewissen Anzahl von Elementen gleich zu werden. Man genügt dieser Bedingung dadurch, daß man die Apparate so einrichtet, daß die frei gewordenen Elektricitäten in der Flüssigkeit den möglichst kleinsten Raum durchlaufen und den geringsten Widerstand bei ihrem Uebergang von einem Leiter zum andern erleiden. Einige der einfachsten Beispiele werden den Nutzen zeigen, den man bei Erzeugung einiger Zusammensetzungen aus dieser Art zu operiren ziehen kann.

Man nimmt eine Röhre von 4 Millimeter im Durchmesser, die an einem Ende verschlossen ist und thut 1½ Gr. schwarzes Schwefelquecksilber hinein, auf welches man eine gesättigte Kochsalzlösung gießt; sodann taucht man eine Kupferplatte hinein und verschließt die Röhre luftdicht. Obschon das Schwefelquecksilber nicht besonders von dem Kochsalze angegriffen wird und dieses außer der Berührung mit der Luft nicht sehr auf das Kupfer reagirt, so bringen doch die verschiedenen chemischen Reaktionen, welche bei dem Contakte des Kupfers, des Sulfürs, mit einer geringen Menge Quecksilber, des Wassers und des Chlornatriums stattfinden, folgende Erscheinungen hervor: Zersetzung des Sulfürs, Verbindung des Quecksilbers mit dem Kupfer und Krystallisation des Amalgams auf der Kupferplatte und den Wänden der Röhre. Diese Krystalle sind regelmäßige Oktaeder. Eine derartige Operation ist seit zehn Jahren angefangen und dauert immer fort.

Wenn man mit destillirtem Wasser anstatt mit Salzwasser operirt, das Ende der Kupferplatte, welche mit dem Schwefelquecksilber im Contakte ist, amalgamirt, und die Röhre offen läßt, so gehen die chemischen Reaktionen schnell vor sich; denn man bemerkt acht Tage nachher die Krystalle von Kupferamalgam auf dem oberen Theile der Platte. Wahrscheinlich bildet sich zuerst schwefelsaures Quecksilber, sodann schwefelsaures

Kupfer, dessen Zersetzungen die beschriebenen Erscheinungen hervorbringen.

Man that in eine gläserne Röhre frisch zubereitetes kohlensaures Kupfer, eine gesättigte Lösung Kochsalz, eine Eisenplatte und verschloß die Röhre luftdicht; nach und nach wurde das Carbonat, so blau es auch war, schwarz, die Platte überzog sich mit metallischem Kupfer und die Zersetzung war nach zwei Monaten vollständig. Es ist außer Zweifel, daß in diesem Falle und in Folge verschiedener Reaktionen, die bei dem Contakte des Wassers, des Kochsalzes, des kohlensauren Kupfers und des Eisens, das Carbonathydrat zuerst unter dem Volta'schen Einflusse in Wasser und wasserfreies Carbonat zersetzt worden ist, d. h. daß das Wasser durch das Eisen nach Art der Säuren zersetzt wurde. Wenn der Versuch im Contakte mit der Luft angestellt wird, so schlägt sich Eisenoxyd nieder; nimmt man statt des Eisens eine Bleiplatte, so findet gleichfalls Zersetzung des kohlensauren Kupfers Statt, ohne daß man besonders den Uebergang des Corbonathydrates in wasserfreies Carbonat bemerkt, sodann Bildung von Doppelchlorblei und Natrium, das in hübschen Rhomboedern krystallisirt, von kohlensaurem Blei und wahrscheinlich von Chlorcarbonat in nadelförmigen Krystallen; die Flüssigkeit wird in Folge des freigewordenen Natrons etwas alkalinisch. Die verschiedenen Substanzen, welche aus den elektrochemischen Reaktionen entstehen, sind dergestalt mit einander vermischt, daß ihre Trennung sehr schwer ist.

Nimmt man kohlensaures Silber, destillirtes Wasser und eine Bleiplatte, und ordnet Alles, wie in den vorhergehenden Versuchen, so wird das Carbonat bald zersetzt. Der dem Gase adhärirende Theil Silber bildet an verschiedenen Stellen eine stätige und glänzende Fläche, als ob das Glas versilbert wäre, ein Beweis von dem Einflusse der Flächen

auf die elektrochemische Wirkung. Die Bleiplatte überzieht sich mit kohlensaurem Bleihydrat in kleinen perlmutterartigen Lamellen. Dieses Carbonat, wie das des Kupfers kann nur durch die Annahme zersetzt werden, daß die elektrischen Erscheinungen, die bei der Oxydirung des Metalls im Contakte mit dem Wasser und der Luft hervorgebracht wurden, im Stande seien, die Elemente der unlöslichen Metallsalze, die ihrer Wirkung unterworfen wurden, zu trennen. Nimmt man statt Blei eine Kupfer- oder Eisenplatte, so wird das kohlensaure Silber auch, und noch schneller, als mit dem Blei zersetzt. Ein Theil des kohlensauren Gases wird frei, der andere bildet mit Kupferoxyd ein grünes Carbonat, das sich nach und nach in ein blaues Carbonat verwandelt und die Gestalt mikroskopischer Krystalle hat; das metallische Silber, das von der Zersetzung des Carbonats herrührt, ist mit sehr kleinen Krystallen von Kupferoxydul vermischt, die wahrscheinlich von der Zersetzung des neu gebildeten kohlensauren Kupfers und desjenigen herkommen, das sich in dem kohlensauren Silber befand.

Die kieselsauren Salze der Metalle, deren Oxyde sich leicht reduziren lassen, werden gleichfalls in ihrem Contakte mit dem Wasser und den Platten von oxydirbarem Metalle zersetzt. Wir führen besonders die Kupfer-, Silber- und Bleisilikate an, die mit Blei-, Eisen-, Zink- und Kupferplatten in Berührung gesetzt wurden.

Das kieselsaure Kupfer wird durch Eisen- und Bleiplatten zersetzt, das Metalloxyd wird reduzirt und die Kieselerde setzt sich in gallertartiger Gestalt ab. Wahrscheinlich würde man, wenn man die Apparate so einrichtete, daß sie sehr langsam funktioniren, kleine Quarzkrystalle erhalten. Operirt man mit einer Zinkplatte, welche in dem Theile, der mit dem Silikate in Berührung steht, mit dem Kupfer

überzogen ist oder nicht, so zeigen sich Erscheinungen, die nicht a priori vorhergesehen werden konnten, weil sie denen, die man mit den anderen Metallen erhält, in gar nichts gleichen. Die Platte nimmt bald eine sehr intensive blaue Farbe an, die, so lange sie sich in dem Wasser befindet, in das Schwarze sticht; nimmt man sie aber heraus und läßt man sie trocknen, so ist die blaue Farbe sehr stark. Die Oberfläche des Zinks bedeckt sich mit kleinen, blauen Höckerchen, welche mit allen Säuren aufbrausen und Kupfersalze geben, die sich, mit Ammoniak behandelt, zum Theile in demselben auflösen und metallisches Kupfer in dem Zustande einer sehr großen Zertheilung zurücklassen. Nun setzt sich bei der sehr langsamen Reaktion des Zinks auf das kieselsaure Kupfer durch die Dazwischenkunft des destillirten Wassers, metallisches Kupfer, wasserfreies Kupferoxyd ab, wovon sich ein Theil mit der Kohlensäure verbindet, die von der Luft auf das Wasser fortgepflanzt wurde. Da nun die Reaktion auf der ganzen Ausdehnung der Platte stattfindet, obgleich sie nur in einem kleinen Theile mit dem kieselsauren Kupfer in Berührung steht, so muß man annehmen, daß dieses letztere in dem Wasser mit Hülfe der Kohlensäure der Luft schwach löslich sei. Die ganze Zeit hindurch, wo die mannigfaltigen von uns so eben erwähnten Reaktionen vorfallen, entwickelt sich eine ziemlich bebeträchtliche Menge Wasserstoff, der von der Zersetzung des Wassers herrührt. Wir müssen noch beifügen, daß sich bei diesen Reaktionen kleine krystallisirte Höckerchen von kohlensaurem Zinke bilden, an welchen man die rhomboidale Form erkennt.

Wenn man mit Kupferoxydhydrat oder grünem kohlensauren Kupfer, statt des Silikats operirt, so wird das Oxyd reduzirt, ohne daß eine Bildung von blauem Carbonate stattfinde, und es setzen sich auf der Zinkplatte krystallinische Höckerchen von kohlen=

saurem Zinke ab. Das Wasser wird gleichfalls zersetzt, aber nicht in so großer Menge.

Die Arseniate und Phosphate oxydirbarer Metalle sind gleichfalls mit Erfolg der nämlichen Experimentirweise unterworfen worden, besonders das basisch arsen- und basisch phosphorsaure Silber. Ihre Zersetzung ging ziemlich schnell vor sich; das Silberoxyd wurde reduzirt; die frei gewordene Säure verband sich mit dem neugebildeten Oxyde. Wendet man eine Lösung von Chlornatrium statt destillirten Wassers an, so erhält man doppelte Verbindungen.

Mit dem arsensauren Silber, destillirtem Wasser und Blei setzen sich auf diesem krystallinische, weiße, perlmutterfarbige Lamellen arsensauren Bleies ab. Das Wasser ist durch das Dasein der Arsensäure sehr stark gesäuert worden; es bildet sich in diesem Falle ein basisch arsensaures Salz. Operirt man mit arsensaurem Silber, destillirtem Wasser und einer Kupferplatte, so wird das Metallsalz gleichfalls zersetzt; das Silberoxyd wird reduzirt und es bilden sich blaßgrüne Krystalle von arsensaurem Kupfer.

Unterwirft man chromsaures Silber mit destillirtem Wasser und einer Bleiplatte dem Versuche, so wird das Chromat bald zersetzt; es setzen sich auf der inneren Wand des Glases krystallinische Silberlamellen ab; die Chromsäure verbindet sich mit dem Bleioxyde, das auf Kosten des Sauerstoffs des Silberoxydes gebildet wurde; daraus entsteht ein gelbes chromsaures Blei, das sich nach und nach in ein orangerothes Chromat mit nadelförmigen Krystallen verwandelt. Diese auf tausend Arten wechselnde Versuche erzeugen Produkte, welche die Elektrochemie nothwendig interessiren müssen.

Man kann gleichfalls mit unlöslichen Zusammensetzungen operiren, welche kein Metalloxyd enthalten. Als Beispiel nehmen wir den Jodschwefel, welcher Jod leicht frei werden läßt. Wenn man ihn in sehr

feine Theile zerrieben hat, und in eine gläserne Röhre mit Wasser und einer Bleiplatte thut, so nimmt das Wasser nach und nach Jod in sich auf; es bilden sich schnell Krystalle von Jodblei in einer Größe von mehreren Millimetern; sehr deutliche Jodkrystalle setzen sich auf dem Blei und auf der Wand der Röhre ab; und der Schwefel wird auf eine unmerkliche Weise frei.

Nimmt man statt des Bleies eine Zinnplatte, so scheint die Zersetzung des Jodschwefels in einer Röhre mit kleinem Durchmesser schneller zu gehen. In Zeit von 24 Stunden setzen sich auf der Platte schöne, orangefarbige Nadeln von Jodzinn ab, welche hellgelb werden, wenn man sie mit kochendem Wasser behandelt. Mit Kupfer erhält man analoge Erscheinungen.

Von den unlöslichen Carbonaten.

Um den Arragonit zu bilden, wendet man den Apparat an, der aus drei veröhrten Gläsern A A′ A″ Taf. XI. Fig. 13 besteht, das erste ist dazu bestimmt, Kohlensäure frei zu machen und communizirt mit A′ vermittelst einer gekrümmten Röhre abc, in welche das Gas geht; die Verbindung von A′ mit A″ ist durch eine andere gekrümmte Röhre a′b′c′ hergestellt, die mit feuchtem Thone angefüllt ist und deren beide Ende mit Leinwand umwickelt sind, damit der Thon nicht herausfalle; A′ ist mit reinem Wasser angefüllt; auf dem Boden des Gefäßes befindet sich pulverisirter kohlensaurer Kalk; in diese Auflösung taucht eine Platinplatte, die mit dem negativen Pole einer Säule in Verbindung steht, welche aus mehreren Paaren zusammengesetzt und mit Wasser geladen ist, das eine sehr geringe Menge Kochsalz enthält; A″ enthält eine Lösung von Chlorkalcium, in welcher eine Platinplatte in Verbindung mit dem positiven Pole ist. Sicherheitsröhren sind in den Flaschen A A′

angebracht; die erste Veröhrung von A, die durch einen Pfropf geschlossen wird, ist dazu bestimmt, den kohlensauren Kalk und die zu der Gasentwicklung erforderliche Säure hinein zu bringen. In die Oeffnung O geht außer der Sicherheitsröhre eine andere kleine Röhre hinein, die man von Zeit zu Zeit öffnet, um den Wasserstoff entweichen zu lassen. Wenn der Apparat gehörig verkittet ist, so schreitet man zu der Entwicklung des kohlensauren Gases, während man zu gleicher Zeit die Säule funktioniren läßt. Es geht nun Folgendes vor: der in dem Glase A′ befindliche kohlensaure Kalk löst sich nach und nach in dem mit Kohlensäure geschwängerten Wasser auf, das von dem Glase A kommt. Die Wirkung der Säule bringt Kalk in A′. Diese Wirkung dauert fort, bis das Wasser mit kohlensaurem Kalke gesättigt ist. Die Krystallisation beginnt alsdann auf der Platinplatte selbst; die zersetzende Wirkung der Säule äußert sich, obgleich schwach, an dem zweifach kohlensauren Kalke; man erhält einerseits Kohlensäure und kohlensauren Kalk und andererseits Kohlensäure und Kalk; diese beiden Zersetzungen aber sind nicht sehr beträchtlich, weil die Wirkung des Stroms auf das Chlorkalcium und das Wasser geht. Der Wasserstoff, welcher von der Zersetzung desselben herrührt, setzt bei seiner Entwicklung um die Platinplatte herum, die Flüssigkeit in Bewegung und schadet der Krystallisation. Um diesem Nachtheile zu begegnen, legt man auf den Boden des Gefäßes Kupferhydrat, das sich nach und nach mit der Kohlensäure verbindet. Dieses neue Carbonat wird aufgelöst, sodann von dem Strome zersetzt; der Wasserstoff hilft zur Zersetzung des Kupferoxyds, und stört die Krystallisirung des kohlensauren Kalkes nicht mehr; alsdann aber überzieht sich die Platinplatte nach der Stärke der Säule mit metallischem Kupfer oder mit Oxydul, und bisweilen sogar mit blauem und grünem

kohlensaurem Kupfer in kleinen Höckerchen, wenn seine Wirkung außerordentlich schwach ist, und sehr wahrscheinlich mit doppelt kohlensaurem Kalke und Kupfer. Die auf der Platte abgesetzten Krystalle von kohlensaurem Kalke sind viereckige Prismen, die sich in ebene Gipfel endigen, eine Form, die sich mit dem ursprünglichen Rhomboeder des kohlensauren Kalkes nicht verträgt, die aber dem Systeme des Arragonits angehört. Einige von den Krystallen hatten zwanzig Tage nach dem Versuche einen Millimeter Länge. Unter dem Mikroskope untersucht, fand man das Spalten des Arragonits. Die bestimmende Analyse gab nur Kalk und Kohlensäure ohne Krystallisationswasser.

Die in einer Glasröhre bis auf 150° erhitzte Materie verlor nichts an ihrem Gewichte. Ein wenig vor dem Dunkelglühen nahm sie eine graue Färbung und verbreitete einen schwachen Geruch, sodann wurde sie wieder sehr weiß. Der Rückstand löste sich ganz in schwacher Essigsäure auf. Am Löthrohre mit Borax erhitzt, schmolz sie in ein fast farbloses Glas, 0,115 Gr. sind durch die Schwefelsäure zersetzt worden und bis zum Glühen erhitzt, erhielt man 0,154 schwefelsauren Kalk, in welchem man die Abwesenheit des Eisens, des Mangans, Strontians und der Kieselerde bereits nachgewiesen hat. Man sieht, daß die Zusammensetzung dieses kohlensauren Kalkes die nämliche ist, wie die des gewöhnlichen Kalksteins und des Arragonits. Wenn man den Arragonit ohne Anwendung von Kupferoxyd zu bilden sucht, so krystallisirt der Niederschlag schwer, wie wir bereits gesagt haben, weil der Wasserstoff Bewegung in die Flüssigkeit bringt. Man kann also nicht entscheiden, ob das Vorkommen eines Metalles eine von den Ursachen ist oder nicht ist, die auf die Krystallisirung des kohlensauren Kalkes in dem prismatischen Systeme influiren, wie man dies in der Natur in Beziehung auf den Arragonit beobachtet, der sich in den Eisenminen befindet.

Wir wollen das, was wir über die Bildung des kohlensauren Kalkes zu sagen haben, durch folgende Bemerkung beschließen, welche von Dumas herrührt. In der Manufaktur von Sevres zeigt in einem Bleibehälter, in welchen Wasser fließt, das mit kohlensaurem Kalke geschwängert ist, der durch einen Ueberschuß an Kohlensäure aufgelöst ist, die innere Fläche kaum wahrnehmbare Spuren von kohlensaurem Kalke, während man an den Löthungen Inkrustirungen von mehreren Linien Dicke beobachtet, die an der Oberfläche unregelmäßig, im Inneren aber krystallisirt sind. Es unterliegt gar keinem Zweifel, daß eine sehr schwache elektrochemische Wirkung stattfinde, welche das zweifache Carbonat in ein Carbonat und Kohlensäure verwandelt, eine Wirkung, welche von dem Strome herrührt, der aus der Verschiedenheit der Reaktion des Wassers auf das Blei und die Löthung entspringt; da diese stärker angegriffen wird, so wird sie der positive und das Blei der negative Pol.

Fünftes Kapitel.

Von den elektrochemischen Wirkungen in den organisirten Körpern und organischen Substanzen unter dem Einflusse der Ströme.

Von der Elektricitätsentwicklung in dem Vegetationsakte.

Ehe wir die Veränderungen vortragen, welche in den organisirten Körpern und organischen Substanzen bewirkt werden, wenn man sie der Wirkung der Elektricität aussetzt, halten wir es für nothwendig, die Mittel anzugeben, wodurch man es dahin bringt, in allen Körpern das Dasein der Elektricität zu erkennen, welche wirklich eine Ursache davon werden

kann: Zuvörderst wollen wir uns aber des von uns aufgestellten Grundsatzes erinnern, welcher so lautet: Jede chemische Reaktion veranlaßt eine Elektricitätsentwicklung, welche solchen Gesetzen unterworfen ist, daß bei den Verbindungen die Säure positive und das Alkali die negative Elektricität frei macht. Bei Zersetzungen tritt der umgekehrte Fall ein. Wir wollen eine Anwendung auf die Pflanzen machen. Nicht alle Flüssigkeiten, welche die Gewebe anfeuchten, sind homogen. Der Saft, welcher durch die Wirkung der Luft in den Blättern nicht verdunstet wird, hat nicht die nämliche Eigenschaft, wie der, welcher verarbeitet ist; durch eine Membrane getrennt, entspringen daraus elektrische Ströme, welche bei den Lebenserscheinungen eine Rolle spielen können. Die öligen und gummiartigen Flüssigkeiten, welche keine Leiter sind, besitzen diese Eigenschaft, wenigstens in einem an unseren Apparaten wahrnehmbare Grade nicht. Wenn man die beiden Enden eines Platinadrahtes in eine Frucht (Apfel oder Birn) das eine an dem Stiele das andere an dem Auge hineinsteckt, so hat man eine durch den elektrischen Strom hervorgebrachte ziemlich starke Abweichung, dessen Richtung anzeigt, daß sich der Stiel wie ein Alkali und das Auge wie eine Säure verhalte. Der Pfirsich, die Aprikose, die Pflaume geben Erscheinungen in umgekehrter Richtung. Es findet kein Strom Statt, wenn man die beiden Enden des Drahtes in gleicher Entfernung von dem Mittelpunkte der Frucht senkrecht auf der Ebene, die durch das Auge und den Stiel geht, hineinsteckt. Diese Ströme zeigen nicht das Dasein einer Säure oder eines Alkali, wohl aber das Dasein von Substanzen an, die in ihrer Reaktion auf einander, sich wie solche verhalten. Schneidet man eine Frucht in zwei Theile und drückt den Saft eines jeden derselben aus, thut ihn sodann in zwei abgesonderte Gefäße, die durch einen Streifen

Papier miteinander in Verbindung stehen, so hat man ganz ähnliche Erscheinungen.

Wahrscheinlich existirt eine Menge elektrischer Ströme, welche in den Geweben durch ihre Vermittlung cirkuliren und auf welche sich die Produkte absetzen müssen. Dies sind wohl die elektrischen Ströme, welche durch die Reaktion heterogener Auflösungen hervorgebracht werden; es handelt sich jetzt davon, zu sehen, ob man wirklich in den verschiedenen Akten der Vegetation freie Elektricität erhalten könne. Dies ist wegen der großen Menge stattfindender Verarbeitungen eine der complizirtesten Aufgaben.

Was geht denn in dem Akte der Vegetation vor? Den Tag über wird die Kohlensäure zersetzt, während sich dagegen bei Nacht ein Theil des den Tag über angehäuften Kohlenstoffs mit dem Sauerstoffe verbindet, den die grünen Theile absorbiren; es finden noch andere sekundäre Verarbeitungen Statt, die zu dem Vegetationsakte beitragen; alle diese Verrichtungen machen Elektricität frei. Wenn Kohlensäure gebildet wird, so nimmt der Sauerstoff die positive Elektricität, der Kohlenstoff die negative an. Die Erscheinungen sind umgekehrt, wenn sich diese Säure zersetzt; wenn aber die beiden Körper nicht ausgestoßen werden, so verbinden sich die frei gewordenen Elektricitäten wieder; eben so verhält es sich, wenn die Zersetzung langsam vor sich geht. Es tragen so viele Ursachen zu den Lebensverrichtungen bei, daß es sehr schwer ist, a priori vorauszusehen, welches wohl die Resultante der hervorgebrachten elektrischen Erscheinungen sein möge.

Die Frage ist weniger complicirt, wenn der eine von den Körpern von der Pflanze ausgestoßen wird. Pouillet machte folgenden Versuch: er nahm auf zwei Reihen 12 gläserne gefirnißte Kapseln und stellte sie auf einen gleichfalls gefirnißten Tisch; sie wurden mit Pflanzenerde gefüllt und unter sich und mit der obe-

ren Platte eines Condensators durch einen Metalldraht in Verbindung gebracht, während die untere Platte mit dem Boden communizirte. Samenkörner wurden gesäet; in den beiden ersten Tagen schwollen sie auf; es zeigte sich keine elektrische Erscheinung; als die Pflänzchen aus der Erde hervorkamen, so hatten die Goldplättchen einen Ueberschuß an positiver Elektricität; die Kapseln hatten demnach die negative Elektricität angenommen und die herauskommenden Gase die positive. Obgleich die chemischen Wirkungen die umgekehrten waren, so verhielt es sich doch eben so bei Nacht. Die Probesamen waren Getreide, Gartenkresse, Levkoje von Mahon, die Luzerne. Nach Verfluß von 3—4 Tagen bedurfte es nur einer Sekunde, um den Condensator zu laden. Um seinen Zweck zu erreichen, muß man bei trockenem Wetter und Luft operiren, eine Bedingung, die man leicht durch Kalkstreuen im Zimmer erfüllte.

Um dieses Resultat zu erklären, muß man sich erinnern, daß bei dem Keimen ein wahres Verbrennen stattfinde; darum müssen die elektrischen Erscheinungen die nämlichen sein; da in der ersten Zeit das gebildete Gas von der Erde angehalten wurde, so muß Wiedervereinigung der beiden Elektricitäten in derselben vorgefallen sein. Es muß eine Entwicklung von kohlensaurem Gase stattgefunden haben, damit sich der Condensator laden konnte. Wie geht es zu, daß nach Beendigung des Keimungsgeschäftes die elektrischen Erscheinungen bei Tag und bei Nacht dieselben sind? Es ist schwer, auf diese Frage zu antworten. Das Verdunsten muß gleichfalls elektrische Erscheinungen veranlassen, denn das Wasser muß bisweilen organische Stoffe mit sich führen. Man ist also in der That über die wahre Ursache der Elektricitätsentwicklung in dem vorhergehenden Versuche in Ungewißheit. Wenn man überdies bemerkt, daß die organischen Substanzen, die sich in der Erde be-

finden, gleichfalls eine wahre Verbrennung erleiden, woraus elektrische Erscheinungen entspringen müssen, welche denen ähnlich sind, die beim Keimen stattfinden, so geht daraus hervor, daß die von Pouillet erhaltenen Resultate keinen gehörig nachgewiesenen Ursprung haben, und daß es sehr schwer ist, die Elektricitätsentwicklung in der Vegetation zu untersuchen.

Man kann sich die Frage aufwerfen, ob es in den Vegetabilien die aus heterogenen Theilen bestehen, Ströme gebe, welche von der beständigen Reaktion dieser Theile aufeinander herrühren? Diese Frage kann man bejahend beantworten, indem man sich vorzüglich auf den folgenden Versuch des Doktor Bacomio von Mailand stützt: man nimmt Scheiben von der Wurzel der Runkelrübe und Scheiben von dem Nußbaumholze, das seines harzigen Stoffes durch eine Digestion in der Lösung des Weinsteins durch Essig beraubt wurde. Man macht eine Säule daraus; nimmt man zum Conduktor zwei Blätter vom Löffelkraut, so erhält man Zuckungen in dem Frosche. Daraus erhellt, daß man mit organischen Substanzen allein eine Säule bilden und demnach Ströme hervorbringen könne.

Von der Wirkung energischer Ströme auf die unmittelbaren Bestandtheile der Pflanzen.

Die Wirkung der Elektricität auf organische Zusammensetzungen hängt von der Intensität der Ströme ab. Mit kräftigen Strömen werden die Substanzen ganz zersetzt, während mit schwachen Strömen ihre unmittelbaren Bestandtheile getrennt werden oder sich neue Zusammensetzungen bilden können. Wir wollen mit der Anwendung von Strömen mit starker Intensität den Anfang machen.

Als Davy der Wirkung einer Säule von 150 Elementen mehrere Tage lang ein Lorbeerblatt aussetzte, so wurde dieses Blatt braun und sah aus, als ob es geröstet worden wäre; der grünfärbende Stoff, so wie das Harz, das Alkali und der Kalk, waren an den negativen Pol geschafft worden, während das positive Gefäß eine Flüssigkeit enthielt, welche den Geruch der Pfirsichblüthe hatte und welche durch Kali neutralisirt, und durch die Lösung von schwefelsaurem Eisen probirt, die der Cyanwasserstoffsäure eigene Reaktion gab.

Als Davy die Communikation zwischen zwei Gefäßen hergestellt hatte, die mit destillirtem Wasser angefüllt und mit den Polen einer Batterie vermittelst eines in voller Vegetation stehenden Stengels Münze in Verbindung gebracht waren, so fand er einige Minuten nachher in dem Wasser des negativen Gefäßes Kali und Kalk und in dem andern eine Säure, die durch die Lösungen von Chlorbarium, Chlorkalcium und salpetersaurem Silber präcipitirt wurde. Die Pflanze schien nicht verändert, da aber der Versuch wiederholt und vier Stunden lang fortgesetzt wurde, so verwelkte sie und starb. Diese Versuche beweisen, daß die elektrischen Ströme eben so gut auf die lebenden Pflanzen wirken, um ihre Elemente zu trennen, als auf die unorganischen Zusammensetzungen.

Man kann sich auch der Ströme bedienen, die von der Elektricität mit starker Spannung herrühren, wie dies Pelletier und Couerbe thaten, um die unmittelbaren Bestandtheile der vegetabilischen Substanzen zu erhalten und zu sehen, bis zu welchem Punkte z. B. die vegetabilischen Alkalien als vorher in den Pflanzen vorhanden angesehen werden müssen. Man unterwirft zu dem Ende der Wirkung der Säule eine Lösung Opium; in demselben Augenblicke hängen sich zahlreiche Flocken in kleinen, körnigen Massen am

negativen Pole und seltenere und leichtere Flocken am positiven Pole an. Löst man die am negativen Pole gesammelte Masse in Alkohol auf und läßt die Auflösung von selbst verdunsten, so erhält man glänzende Krystalle reines Morphin. Die am positiven Pole abgesetzte, gelblich weiße Masse, röthet den Lackmus und die Lösungen von Eisensuperoxyd, und besitzt alle Kennzeichen der Meconsäure; alles strebt also dahin, zu beweisen, daß das Morphin schon gebildet in dem Opium sei, weil man zu seiner Gewinnung weder Säure noch Alkali anwandte. Daraus ersieht man, daß man sich der Wirkung der Elektricität bedienen könne, um in animalischen und vegetabilischen Substanzen die Natur der unmittelbaren Bestandtheile, welche sie enthalten, zu entdecken.

Von der Wirkung der Ströme, welche von der Elektricität mit kleiner Spannung herrühren, als analytisches Mittel in organischen Zusammensetzungen.

Nehmen wir an, daß eine Scheibe Zink und Kupfer auf einem kleinen senkrechten, gläsernen Träger, der in einem mit destillirtem Wasser angefüllten Gefäße fest gemacht ist, die Kupferfläche oben und die Zinkfläche unten liege. Auf die erste legen wir einen Streifen Fließpapier, das man mit Stärkemehl bestreut; 12 Stunden nachher wird das von den Säuren schwach geröthetete Lackmuspapier wieder blau, wenn man es mit dem Stärkemehl in Contakt bringt.

Fährt man mit dem Versuche fort, so findet man, daß das Natron allein ohne Kalimischung fortgeschafft wird. Man kann es sich nun auf folgende Weise begreiflich machen, wie ein so schwacher Strom, wie der, den die Oxydirung des Zinks

hervorbringt, hinreichend ist, um das Natron auszuscheiden: das Stärkemehl erleidet in Berührung mit der Luft Veränderungen, welche seinen Elementen die elektrischen Zustände, welche jedem derselben eigenthümlich sind, auf einen Augenblick wiedergeben; diese Elemente befinden sich, je nachdem sie sich wie elektropositive oder elektronegative Körper verhalten, in einem günstigen Zustande, um der zersetzenden Wirkung des Volta'schen Paares Folge zu leisten. Nun wird das in dem Stärkemehle enthaltene Alkali auf das Kupfer geschafft, und der Körper, welcher sich wie eine Säure verhält, auf das Zink. Man erhält ähnliche Erscheinungen mit dem arabischen Gummi und dem Opium.

Diese Thatsachen beweisen, daß man mit einem einzigen Volta'schen Paare aus den vegetabilischen Substanzen einige ihrer constituirenden Theile ziehen könne, besonders wenn sich diese Substanzen in einem Zustande von Gährung oder Zersetzung befinden, welcher ihren constituirenden Theilen ihre eigenthümliche elektrische Fähigkeiten auf einen Augenblick wieder gibt. In solchen Umständen kann man das Geheimniß des Einflusses finden, den die elektrischen Ströme auf das Keimen oder die andern Akte der Vegetation ausüben können.

Von der Wirkung der Ströme auf den Alkohol und Aether und verschiedene andere Zusammensetzungen.

Jedesmal wenn man der Wirkung einer, aus einer gewissen Anzahl von Elementen bestehende Säule Alkohol unterwirft, der verschiedene Substanzen und sogar in sehr kleinen Mengen aufgelöst enthält, so sind augenscheinliche Spuren der Zersetzung da. Enthält der Alkohol $1/_{100}$ Aetzkali, so findet bloß am negativen Pole Gasentwicklung Statt. Die Analyse

dieses Gases gibt verschiedene Verhältnisse von Wasserstoff und atmosphärischer Luft. Operirt man außerhalb der Berührung mit der Luft, so erhält man nur reinen Wasserstoff.

Als Connell der Wirkung einer Säule von 60 Paaren 3 Gr. Alkohol von 0,7928 und 19° der Temperatur unterwarf, so erhielt er in weniger als einer Viertelstunde am negativen Pole einen Kubikzoll Gas; die Flüssigkeit nahm eine röthliche Farbe an und es setzte sich nach und nach auf dem Boden des Gefäßes eine weiße Materie ab, die kohlensaures Kali war; die rothe Farbe rührte von der Bildung einer harzigen Materie am positiven Pole her. Er erhielt auch eine Gasentwicklung an diesem Pole mit Alkohol, der eine Dichtheit von 0,8385 hatte und ungefähr $\frac{1}{100}$ Kali aufgelöst enthielt. Alles berechtigt zu der Annahme, daß die hervorgebrachte Wirkung Theile von der Zersetzung des in dem Alkohole enthaltenen Wassers herrühre; der Wasserstoff wurde an den negativen Pol geschafft, während der Sauerstoff sekundäre Wirkungen an dem positiven Pole hervorbrachte. Denn die gesammelte Menge Wasserstoff war die nämliche mit der, welche man in einem Voltameter erhielt, der einen Theil der Kette ausmachte.

Wenn man mit einer sehr starken Säule auf reinen Alkohol operirt, so wird das Verbindungswasser allein zersetzt; der Wasserstoff wird am negativen Pole frei, während der Sauerstoff sekundäre Zusammensetzungen am anderen Pole hervorbringt. Bringt man einen Voltameter in die Kette, so erhält man abermals die nämliche Menge Wasserstoff; man darf also gar nicht zweifeln, daß das Wasser der Gegenstand der Zersetzung und auch einer der constituirenden Bestandtheile des Alkohols sei. Was diese Vermuthung noch mehr bestärkt, ist der Umstand, daß, wenn man mit reinem Alkohol operirt, man bald den Aether-

geruch entwickelt. Der Alkohol oder das Aetherhydrat wäre also in seine beiden Bestandtheile zersetzt und die beiden Elemente des Wassers wären zu gleicher Zeit getrennt worden.

Man kann sich keinen Begriff von der äußerst geringen Menge Kali machen, die man an den reinen Alkohol thun muß, um Spuren von Zersetzung zu erhalten. Wenn mit einer Säule von 50 Paaren der Alkohol $^1/_{8000}$ Kali enthält, so bemerkt man sogleich einen schwachen Strom kleiner Blasen am negativen Pole. Wahrscheinlich vermehrt das Dasein des Kali die Leitungsfähigkeit des Alkohols hinlänglich, um die elektrochemische Wirkung hervorzubringen.

Wird der rektifizirte Aether der nämlichen Experimentirweise wie der Alkohol unterworfen, so gibt er lauter negative Resultate. Er löst zwar nur eine sehr kleine kaum wahrnehmbare Menge Kali auf. Eben so verhält es sich auch, wenn man mit einer starken Aetherlösung von zweifach Chlorquecksilber, von Chlorplatin u. s. w. operirt. Es ist also wahrscheinlich, daß der Aether kein Verbindungswasser enthält, wofern sich jedoch nicht sekundäre Produkte während der Elektrisirung bilden.

Der, der Volta'schen Wirkung ausgesetzte brenzlicht holzsaure Geist, führt auf Resultate, welche denen ähnlich sind, die man mit dem Alkohol erhielt, nur muß man, da die absolute Menge Wasser gar nicht beträchtlich ist, mit weniger starken Strömen wirken.

Man hat der Wirkung einer Säule von 72 Elementen rektifizirten brenzlicht holzsauren Geist in einer Röhre vermittelst zwei Platinplatten unterworfen; in einigen Minuten hat sich Gas entwickelt, das über Quecksilber gesammelt wurde; als die Platinplatten in eine Entfernung von einigen Millimetern gebracht wurden, so erhielt man Wasserstoffgas, das mit

atmosphärischer Luft und dem Dampf von dem brenzlicht sauren Holzgeiste vermischt war, am negativen Pole. Eine kleine Menge Aetzkali verstärkte die zersetzende Wirkung wie bei dem Alkohol.

Wenn der brenzlicht holzsaure Geist nur eine sehr geringe Menge Kali enthält, so findet keine Bildung von kohlensaurem Kali Statt; so verhält es sich aber nicht, wenn man eine starke Lösung Alkali nimmt. In diesem Falle entwickelt sich, selbst wenn man nur eine Säule von 36 Paaren nimmt, Gas auf den beiden Platten, reichlicher aber auf der negativen Platte als auf der andern. Die Flüssigkeit wallt in einigen Minuten, und erlangt bald eine rothe Farbe und einen starken Geruch; es setzt sich zu gleicher Zeit kohlensaures Kali ab; mit Wasser vermischt wird sie trüb und färbt sich in Folge der Ausscheidung der harzigen Materie oder einer andern, die sich während der Volta'schen Wirkung bildet, gelb. Man sieht also, daß bei dem brenzlicht holzsauren Geiste, wie bei dem Alkohol, das Wasser zersetzt wird. Man ist geneigt, zu glauben, daß der Zuwachs, den die Volta'sche Wirkung durch das Dasein des Kali in einer dieser beiden Zusammensetzungen erhält, wie wir weiter oben gesagt haben, von einer größeren Leitungsfähigkeit herrühren könne, welche die Flüssigkeit erlangt, oder vielleicht auch von der Verwandtschaft des Kali zu den sekundären Produkten.

Nach der Analogie der Wirkung, welche der Alkohol und der brenzlich holzsaure Geist erleiden, wenn sie der Volta'schen Wirkung ausgesetzt werden, kann man den letztern für ein brenzlich holzsaures Aetherhydrat halten, so wie der Alkohol ein Schwefelätherhydrat ist. Nach diesen Ansichten und der chemischen Zusammensetzung hätte man zur Formel des brenzlich holzsauren Aethers H^6C^2O und zu der des brenzlich holzsauren Geistes $H^6C^2O + H^2O$.

Elektrochemische Zersetzung der Alkohol-lösungen.

Wir werden in der Wirkung der Elektricität auf die Alkohollösungen Erscheinungen antreffen, welche den vorhergehenden ähnlich sind.

Wenn eine Sauerstoffsäure mit sehr starker Base, wie der salpetersaure Kalk, in absolutem Alkohol aufgelöst wird, so gehen, Säure und Base, jede an ihren respektiven Pol, wie in einer Wasserlösung; die Wirkung ist aber weit langsamer. Es findet Gasentwicklung am negativen und wenig oder gar keine am positiven Pole Statt. Ist das Oxyd leicht zu reduziren, so ist auch die Entwicklung nothwendiger Weise geringer.

Connell, der sich sehr mit dieser Aufgabe beschäftigte, schloß aus seinen Versuchen, das Alles, dem früher ausgesprochenen Principe gemäß zu beweisen strebe, daß, wenn Lösungen einer Säure, eines Alkali und sauerstoffsaurer Salze in Alkohol der Wirkung eines Stromes unterworfen werden, das Wasser des Alkohols der Gegenstand der direkten Wirkung des Stroms sei, während die aufgelösten Körper, mit Ausnahme der sauerstoffsauren Salze nicht zersetzt werden. Was die Lösungen der Haloidsalze in Alkohol betrifft, so ist es erlaubt, anzunehmen, daß nach dem Vorkommen des elektronegativen Elements am positiven Pole, wenigstens bei den Jodüren, wirklich das Haloidsalz direkt zersetzt werde, und daß die bestimmte, am negativen Pole gesammelte Wasserstoffmenge von der Reaktion des Metalles des zersetzten Salzes auf das constituirende Wasser des Alkohols herrühre.

Von den chemischen Modifikationen, welche der Alkohol und der Aether unter dem doppelten Einflusse eines Volta'schen Stromes und des Platins erleiden.

Das Platin bestimmt in dem Zustande einer großen Zertheilung, den Alkohol, Sauerstoff, der sich mit einem Theile seines Wasserstoffes verbindet, sehr schnell zu absorbiren. Schönbein war der Meinung, daß es wahrscheinlich sei, daß der Sauerstoff im status nascens, der sich unter der Wirkung des Stroms entwickelt, auf gleiche Weise auf den Alkohol und den Aether wirken müsse. Diese Vermuthung ist auf folgende Weise bestätigt worden: man nimmt eine Mischung von 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Alkohol, in welcher man eine kleine Menge Phosphorsäurehydrat auflöst, um die Leitungsfähigkeit der Mischung zu verstärken. Wenn man in diese Flüssigkeit den Strom von einer Säule von 16 Paaren gehen läßt und einen Platinaschwamm zum positiven Elektroden nimmt, so entwickelt sich kein Sauerstoff auf dem Schwamm, wofern man ihn jedoch vor dem Eintauchen bis zum Rothglühen erhitzt hat. Nimmt man einen Platinadraht statt des Schwammes, so entwickelt sich immer Sauerstoff, mag man jenen auch zubereitet haben, wie man will. Man weiß nicht, was in diesem Falle vorgeht, weil Schönbein die Flüssigkeit nicht analysirte; wahrscheinlich mußte sich Döbereiner'scher oxydirter Aether oder Liebigs Essigäther bilden.

Wenn man mit einer Mischung operirt, die aus gleichen Volumen Wasser, Alkohol und gewöhnlicher Schwefelsäure besteht, so erhält man Resultate, welche vollkommen mit denen übereinstimmen, von denen wir so eben gesprochen haben. Nur bei Anwendung des

Platinschwammes als eines positiven Elektroden kann der Entwicklung des Sauerstoffes vollkommen Einhalt gethan werden und man riecht den essigsauren Aether auf der Oberfläche des Metalls.

Operirt man mit einer Mischung von 1 Volumen Salpetersäure von 1,35 und 1 Volumen Alkohol, so entwickelt sich gar kein Gas auf den Elektroden, wenn beide Platinschwämme sind. Bedient man sich des compakten Platins zum negativen Elektroden, so findet auf diesem letztern eine Wasserstoffentwicklung in Menge Statt. Wird der positive Elektrode aus einem etwas dicken Knaul von Platinadraht gemacht, so sieht man gleichfalls keine Spur von Sauerstoff an seiner Oberfläche. Der essigsaure Geruch wird auf dem Platin als Knaul oder als Schwamm, wie in den vorhergehenden Fällen wahrgenommen.

Unterwirft man dem Versuche eine Mischung aus gleichen Volumen Salpetersäure, Alkohol und Wasser, so findet die Entwicklung von Sauerstoff auf dem von einem Platinschwamme gebildeten negativen Elektroden ohne Schwierigkeit Statt, während sie sich nicht auf dem positiven Elektroden zeigt, der vom Platinschwamme oder vom compakten Platin gebildet wurde.

Nimmt man zum positiven Elektroden einen Draht oder eine Platte von Eisen, so tritt eine sehr lebhafte Entwicklung von Sauerstoff ein. Es möchte daraus hervorgehen, daß die Erscheinung nicht davon herrühre, daß der im status nascens befindliche Sauerstoff auf den Alkohol reagire, wohl aber von dem Einflusse, den der Platinschwamm auf den Sauerstoff und den Wasserstoff ausübt. Nimmt man zum Elektroden einen Golddraht, so entwickelt sich an seiner Oberfläche Sauerstoff, aber in nicht so großer Menge als auf dem Eisen.

Wie es sich nun auch mit dieser Erklärung verhalte, so meinen wir darum doch, daß die vereinte Wirkung der Ströme und der Metallschwämme in einer

großen Anzahl von Fällen angewandt werden könne, wenn man die chemische Zusammensetzung der organischen Substanzen untersuchen und vorzüglich die Natur der unmittelbaren Bestandtheile bestimmen will, welche ganz gebildet in diesen Substanzen vorkommen oder sich erzeugen können, wenn sich ihre Elemente trennen. Diese doppelte Wirkung muß nothwendig mächtigen Erscheinungen das Entstehen geben, vermittelst deren man die Möglichkeit erblickt, einige von den organischen Zusammensetzungen hervorzubringen, welche denen, die man in der Natur findet, ähnlich sind.

Von dem Einflusse der Elektricität auf die geistige Gährung.

Wir werden das, was die elektrochemischen Eigenschaften der organischen zu den Pflanzen gehörigen Substanzen anbetrifft, nicht beschließen, ohne einige Worte in Beziehung auf den Einfluß zu sagen, den die Elektricität auf die geistige Gährung ausübt.

Wenn man zwei Platindrähte, die mit einer starken Volta'schen Batterie in Verbindung stehen, in Traubensaft taucht, welcher gegen den Zutritt der Luft geschützt ist, so zeigt sich die Gährung bald, wie dies Gay-Lussac beobachtete. Eben so verhält es sich in Beziehung auf eine zuckerhaltige Lösung, welche ohne die Volta'sche Wirkung erst lange nachher gähren würde. Daraus muß man schließen, daß der Uebergang der Elektricität in die gährungsfähigen Substanzen in denselben eine Molekularbewegung hervorbringe, die im Stande ist, die Erscheinung zu erzeugen. Sollte man zufälliger Weise dem Dasein des Sauerstoffes, der aus der Zersetzung des Wassers entsteht und im status nascens ist, diese Wirkung zuschreiben? Man weiß es nicht.

Die folgenden Versuche Colin's werden für Die-

jenigen nicht ohne Interesse sein, welche die Frage, mit der wir uns beschäftigen, untersuchen wollen.

Der Hefenextrakt oder löslicher Gährungsstoff, der eine braune, saftige, aromatische Substanz ist, deren Lösung sich an der Luft nicht merklich verändert, verhält sich wie ein Gährungsmittel, wenn er durch Alkohol gereinigt worden ist; filtrirt man aber die Auflösung, bevor man Zucker daran thut, so besitzt sie nicht mehr die Eigenschaft, diesen in Alkohol zu verwandeln; man gibt sie ihr durch die Volta'sche Wirkung wieder. Macht man den Versuch mit einer Mischung von Zucker und Extrakten, welche durch abwechselnde und wiederholte Auflösungen in Wasser und Weingeist zubereitet wurden, so setzen sich an dem positiven Pole kleine Schuppen oder Häutchen und Gas an beiden Polen ab. Wird diese Mischung anstatt elektrisirt zu werden, sich selbst überlassen, so gerinnt sie nach 8 oder 10 Tagen zu einer trüben und sehr klebrigen Flüssigkeit und elektrisirt man sie in diesem Zustande einige Minuten lang mit der Elektrisirmaschine oder der Leidnerflasche, so stellt sich die Gährung nach Verfluß von wenigen Tagen, obgleich langsam in derselben wieder her und fährt sodann drei Wochen fort; die geistige Flüssigkeit wird gasartig und schleimig und man sondert Gummi mit dem Durchschlag von derselben ab.

Man sieht daraus, daß die Hefen in einem gewissen Zustande den zuckerhaltigen Stoff in Alkohol oder Gummi verwandeln können, je nachdem man die Wirkung der Elektricität anwendet, oder nicht.

Wirkung der Elektricität auf die animalischen Stoffe.

Wenn die Elektricität durch einen Körper geht, so übt sie außer der chemischen Wirkung eine zurückstoßende auf alle seine Theile aus. Ist ihre Energie

hinreichend, um die Aggregationskraft zu besiegen, so wird der Körper, nach seiner Natur zerbrochen, geschmolzen oder verflüchtigt. Auf diese Weise bemerkten Prevost und Dumas, als sie elektrische Funken durch einen kleinen Tropfen Blut schlagen ließen, daß er ein himbeerartiges Aussehen annahm und die partielle Trennung der Elementarkügelchen, aus denen er besteht, anzeigte. Gehen wir zu der Volta'schen Wirkung über.

Wenn man mehrere Tage lang der Wirkung einer Volta'schen Batterie, die aus einer großen Anzahl Elemente besteht, ein Stück Muskelfleisch aussetzt, das zu Begründung der Communikation zwischen zwei mit destillirtem Wasser angefüllten Gefäße dient, in deren jedes eine Platinplatte, die mit der Batterie in Verbindung steht, eintaucht, so wird dieses Stück trocken und hart und läßt nach der Einäscherung keine Spur von salzigen Stoffen zurück. In dem negativen Gefäße findet man Kali, Natron, Ammoniak und Kalk; in dem positiven Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Phosphorsäure. Man sieht also, daß von dem Stücke Muskelfleisch nichts mehr als Kohlen und Stoffe übrig blieben, die weder Alkali noch Erde enthielten.

Als Davy der Wirkung eines Stromes, der durch zwei mit destillirtem Wasser angefüllte Gefäße ging, die mit einem lebenden organischen Stoffe in Verbindung standen, eine thierische Substanz unterwarf, so gelang es ihm gleichfalls, die Verwandtschaften gewisser Verbindungen zu überwinden. Als er seine Finger, die er vorläufig mit destillirtem Wasser gewaschen hatte, in das positive, reines Wasser enthaltende Gefäß steckte, so zeigte sich schnell eine saure Substanz, welche die Kennzeichen einer Mischung von Salz-, Phosphor- und Schwefelsäure an sich trug. Als er den Finger in das negative Gefäß hielt, so zeigte sich an demselben eben so rasch eine fixe alka-

linische Substanz. Da nun die sauren und die alkalinischen Substanzen aus ihrer Verbindung in den lebenden Körpern vermittelst der elektrischen Kräfte getrennt werden können, so ist es möglich, durch dasselbe Mittel in das Innere des Körpers verschiedene Substanzen zu bringen, die im Stande sind, chemisch auf die Organe zu reagiren. Zu dem Ende darf man nur eine Leinwand mit der Auflösung anfeuchten, welche den Stoff enthält, den man hineinschaffen will (nehmen wir eine Auflösung von Jodkalium an) sie auf irgend einem Theile des Körpers anbringen, eine Platinplatte darauf legen, die mit dem negativen Pole in Verbindung steht, und in irgend einen andern Theil vermittelst der Nadelpunktirung eine mit dem andern Pole communizirende Platinnadel zu stecken; man wird bald mit den geeigneten Reagentien das Dasein des Jodes an dem Ende der Spitze erkennen.

Von dem Gerinnen des Eiweißes.

Das Eiweiß spielt eine so wichtige Rolle in dem thierischen Haushalte, daß Jeder, der die Elektricität auf die Untersuchung der liquiden Zusammensetzungen, welche davon abhängen, anwenden will, die Wirkungsweise kennen muß, welche die Ströme auf diese Substanz ausüben.

Brandt hatte beobachtet, daß der Eiweißstoff vom Eiweiß am positiven Pole gerann. Prevost und Dumas fanden überdies, daß sich an dem negativen Pole eine der Gallerte ähnliche Substanz bilde, die vollkommen durchsichtig war und dem Schleime eigenthümliche Eigenschaften besitze. Diese beiden Gerinnungen sind, die eine Eiweiß in Verbindung mit der Säure, die sich an den positiven Pol begibt und die andere Eiweiß mit dem Alkali verbunden, das sich an den negativen Pol begibt.

Als sich Dutrochet mit der nämlichen Aufgabe beschäftigte, so fand er gleichfalls, daß die concentrirten, alkalinischen Lösungen das Eiweiß zum Gerinnen bringen und daß einige Säuren, wie die Essig- und Phosphorsäure, das Eiweiß auflösen, wenn sie nur eine mittelmäßige Energie besitzen, während die Salpetersäure nur in sehr concentrirtem Zustande diese Erscheinung hervorbringt. Als er mit einem Mikroskope die Wirkungen eines Stromes auf das Weiße vom Ei untersuchte, das auf einer kleinen Glasplatte zwischen den beiden freien Enden zweier mit einer Säule communizirenden Platindrähte lag, so bemerkte er, daß sich um den positiven Pol eine Art durchsichtiger Atmosphäre bilde, welcher er den Namen positive Welle gab, und welche nichts anders ist, als ein in schwacher Säure aufgelöstes Eiweiß; um diese Welle und demnach in dem umgebenden Eiweiß bemerkt man beständige Undulationen. Als man dem Versuche Wasser, das durch das Eigelb milchig gemacht worden war, unterwarf, bemerkte man andre Erscheinungen: von dem Augenblicke an, wo man die beiden Verbindungsdrähte mit der Säule in Communikation brachte, sieht man eine gelbliche durchscheinende Welle um den negativen Pol und eine an ihrem Umfange undurchsichtige, und an ihrem Mittelpunkte gelbliche und durchscheinende an dem positiven Pole entstehen. Die alkalinische Welle scheint von der organischen in einem Alkali aufgelösten Materie des Eigelbes und die positive Welle von der nämlichen in einer Säure aufgelösten Materie herzurühren, indem Säure und Alkali von der elektrochemischen Zersetzung der in der Flüssigkeit enthaltenen Salze hervorkommen.

Die beiden organischen Stoffe, wovon der eine in einer Säure, der andere in einem Alkali aufgelöst ist, behalten ihre kugelförmige Struktur; die kleinen Kügelchen bilden durch ihre Annäherung den

undurchsichtigen Theil der positiven Welle. Obgleich man keine Kügelchen in der negativen Welle bemerkt, so sind sie doch da, wie man dies sieht, wenn man statt des Eigelbs einige Tropfen Milch nimmt. Die beiden Wellen entfernen sich immer mehr von den Polen und berühren sich endlich. Bei ihrem gemeinschaftlichen Durchschnitte bildet sich ein verlängerter Körper, der aus einer Anhäufung von Kügelchen besteht. Kehrt man die Verbindungen mit der Säule um, d. h. macht man den positiven Draht negativ, und umgekehrt, so kommt eine andere Reihe von Phänomenen zum Vorschein. Das im Mittelpnnkte Geronnene verwischt sich nach und nach, die Materie wird aufgelöst und verschwindet endlich ganz. Man sieht nun zwei neue, den vorigen ähnliche Wellen erscheinen, welche vorwärts rücken und die nämlichen Erscheinungen hervorbringen.

Wenn man an die Eigelb=Emulsion eine äußerst geringe Menge Alkali thut, so erhält man nur noch eine einzige Welle, nämlich die des positiven Poles; der ganze übrige Theil der Flüssigkeit bildet die negative Welle. Das Coagulum findet immer an der gemeinschaftlichen Vereinigung Statt; macht man die Emulsion etwas sauer, so zeigt sich nur die alkalinische Welle.

Die vorhergehenden Resultate sind um so merkwürdiger, als man bis jetzt in den der Wirkung der Säule ausgesetzten Auflösungen an dem Ende der Drähte Niederschläge bemerkt hatte. Im vorliegenden Falle bilden sie sich zwischen den beiden Polen; sie rühren von dem Zusammentreffen der Kügelchen her, die von den Polen durch die Wirkung des Stromes fortgetrieben werden. Aus diesen Thatsachen kann man Folgendes ableiten: Die Muskeln, die Nerven und im Allgemeinen die organischen Gewebe, bestehen aus Kügelchen, deren Dimensionen für jedes Organ dieselben sind. Wenn wir nun diese Kügel-

chen für die organischen Elementarpartikelchen halten, so müssen wir sie mit den Partikelchen der unorganischen Zusammensetzungen vergleichen und bei ihnen demnach ähnliche elektrische Eigenschaften voraussetzen; es ist demnach wahrscheinlich, daß es Kügelchen gibt, welche die Fähigkeit besitzen, wenn sie durch die Wirkung eines Stromes aus einer Verbindung gerissen werden, daß sich die einen an den positiven, die andern an den negativen Pol begeben. Das Gerinnen muß also stattfinden, wenn zwei Kügelchen mit entgegengesetzten Elektricitäten einander mitten in ihrem Laufe zwischen den beiden Polen begegnen, und aus ihrer Verbindung eine unlösliche Zusammensetzung entstehen soll. Es könnte sich indessen ereignen, daß die Säure und das Alkali, welche den Kügelchen zu Auflösungsmitteln dienen, sich verbänden und die Kügelchen verließen, was das Coagulum hervorbringen würde.

Siebentes Buch.

Von der Wirkung der Wärme auf die Körper.

Indem die Wärme in die Körper eindringt, modificirt sie ihre physische Eigenschaften oder ihre Molekularanordnung, zersetzt sie bisweilen, indem sie die Elemente frei darstellt oder neue Verbindungen hervorbringt. Der Theil der Physik, welcher von dieser Wirkung handelt, begreift die Veränderung des Volumens, die Zustandsveränderung der Körper und die Fortpflanzung der Wärme in ihr Inneres in sich. In dem, was die Veränderung des Volumens anbetrifft, trägt man die Thermometrie, von der wir gesprochen haben, die Ausdehnung der festen, liquiden oder gasartigen Körper; in dem Theile, welcher von der Zustandsveränderung handelt, das Festwerden, das Schmelzen, das Sieden und das Verdampfen, die Bildung der Dämpfe im leeren Raume und in den Gasen und in dem Theile von der Fortpflanzung der Wärme die allgemeinen Erscheinungen der strahlenden Wärme in der Luft und im leeren Raume, die Gesetze des Abkühlens, die ausgesandten oder verlornen Wärmemengen, so wie die allgemeinen Bedingungen des Gleichgewichts der Temperatur, die Leitungsfähigkeit der Körper für die Wärme, endlich die allgemeinen Erscheinungen in Beziehung auf die strahlende Wärme, welche durch

die Körper hindurch geht, vor. Da alle diese Fragen auf das Ausführlichste in physikalischen Lehrbüchern abgehandelt werden, so können wir uns enthalten, darüber zu sprechen; wir nehmen jedoch die aus, welche die Fortpflanzungsweise der strahlenden Wärme betrifft, weil sie in den Rahmen unseres Werkes paßt, das zum Zwecke hat, alle Thatsachen vorzutragen, welche einiges Licht über die Molekularconstitution der Körper verbreiten können.

Erstes Kapitel.

Von der Fortpflanzung der strahlenden Wärme in die Körper.

Wenn ein Körper in ein Medium gebracht wird, worin sich andere Körper befinden, deren Temperatur mehr oder weniger hoch, als die seinige ist, so stellt sich bald ein Gleichgewicht der Temperatur zwischen allen diesen Körpern in Folge einer Wärmestrahlung von einem Körper zum andern her, indem der, welcher am meisten hat, an den, welcher am wenigsten hat, Wärme abtritt. Diese Fortpflanzung findet nicht bloß Statt, wenn sich die Körper berühren, sondern auch, wenn sie von einander entfernt sind.

Man nennt strahlende Wärme denjenigen Theil der wärmeerregenden Strahlung, den ein warmer Körper durch nicht widerstehende Mittel aussendet, und wodurch das Gleichgewicht der Temperatur bewerkstelligt wird. Wegen der Analogie, welche zwischen der strahlenden Wärme und dem Lichte besteht, nannte man Wärmestrahlen diejenigen Strahlen, welche die Erscheinungen, von denen wir sprechen, hervorbringen und welche den nämlichen physischen Gesetzen unterworfen sind, wie die, nach welchen sich die Eigenschaften der Lichtstrahlen richten.

Bei den Erscheinungen der strahlenden Wärme

unterscheidet man das Ausstrahlungsvermögen, das reflektirende und das absorbirende Vermögen, wovon wir schon in der historischen Einleitung gesprochen haben und das Princip des beweglichen Temperaturgleichgewichts, das folgendermaßen lautet:

Man denke sich irgend eine verschlossene Umhüllung, wovon alle Punkte in demselben Grade das Ausstrahlungs-, Absorptions-, und Reflexionsvermögen besitzen. Wenn die äußere Oberfläche dieser Umhüllung auf irgend einer unveränderlichen Temperatur erhalten wird, so wird nach Verfluß einer gewissen Zeit die innere Oberfläche die nämliche Temperatur erhalten, und das Gleichgewicht wird in der ganzen Umhüllung, sie mag so groß sein, als sie will, bestehen. Um dieses Gleichgewicht zu begreifen, kann man annehmen: 1) daß, wenn die innere Fläche ihr Strahlungsvermögen verloren hat, jeder Punkt nichts ausgibt und nichts erhält, so daß alles in einem Zustande der Unbeweglichkeit ist; 2) daß trotz dem Gleichgewichte, wenn die innere Fläche noch das Strahlungsvermögen behält, jeder ihrer Punkte Wärmestrahlen nach allen Richtungen hin aussendet und gleichfalls von allen Seiten her erhält: auf diese Weise ist der Wärmestoff immer in Bewegung, obgleich die Temperatur fest ist. Diese zweite Hypothese, welche von Prevost aus Genf herrührt, begründet das Princip des beweglichen Temperaturgleichgewichtes, nach welchem irgend ein Körper, seine Temperatur mag sein, welche sie will, beständig nach allen Richtungen hin Wärme ausstrahlt, und von den umgebenden Körpern erhält. Dieses Princip, das von Fourier streng definirt und in den Werken über die Wärme des Laplace und Poisson entwickelt wurde, erklärt alle Thatsachen, die sich auf das Strahlen der Wärme beziehen.

Da die physischen Gesetze der Wärme die nämlichen sind, wie die des Lichtes, so folgt daraus:

1) daß sie reflektirt wird und den Reflexionswinkel dem Einfallswinkel gleich macht; daß sie eben so nach ähnlichen Gesetzen polarisirt wird; daß sie gebrochen wird und einen Brechungsinder angibt, der von dem Brechungsinder des Lichtes nur sehr wenig differirt; 2) daß die Abnahme ihrer Intensität im umgekehrten Verhältnisse zu dem Quadrate der Entfernung stehe; 3) daß die Intensität der Wärmestrahlen dem Cosinus des Winkels proportional ist, welchen diese Strahlen mit der Normale des strahlenden Elementes bilden; 4) daß die Geschwindigkeit der Wärme die nämliche wie die des Lichtes ist. Indessen hat Wrede, indem er sich auf folgendes Princip stützte, einen Unterschied gefunden: Wenn die Wärme die nämliche Geschwindigkeit, wie das Licht in einem Teleskope hat, so wird das wärmemachende Bild der Sonnenscheibe über dem Lichtbilde sein; ist es aber anders, so hat die Wärme eine größere oder kleinere Abirrung als das Licht, und die beiden warmmachenden und leuchtenden Bilder der Sonne werden nicht auf einander liegen; diese Thatsache wird die Temperaturdifferenz zwischen dem östlichen und westlichen Rande des Sonnenbildes anzeigen." Als Wrede einen sehr empfindlichen thermoelektrischen Apparat anwandte, so fand er, nach dem, was er anzeigte, eine Differenz von einem Gradbruche, welche angab, daß die Temperatur des östlichen Randes höher als die des anderen ist. Die Wärme hätte also eine größere Abirrung, als das Licht. Nach der Berechnung der Stellungen des Mittelpunktes der Wärme- und Lichtbilder hat Wrede geschlossen, daß sich die Geschwindigkeit der Wärme zu der des Lichtes = 20″,25 : 25″,03 oder wie 4 : 5 verhalte. Diese Resultate, denen von Einigen widersprochen wird, werden nur dann angenommen werden, wenn die angeführten Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt sein werden. Wir machen bloß die Bemerkung,

daß die Differenz von einem Gradbruche, welche Wrede in der Abweichung der Magnetnadel des thermo-elektrischen Multiplikators fand, unbedeutend ist, denn man weiß recht gut, daß mit einem sehr empfindlichen Apparate die Abweichung um einen Gradbruch von Ursachen herrühren könne, welche der Beobachtung entgehen.

Nehmen wir also die physischen Gesetze der Wärme an, und beschäftigen wir uns mit der Fortpflanzung der strahlenden Wärme durch die Körper.

Die Körper können in Beziehung auf ihre Eigenschaft, die Wärmestrahlen durchzulassen oder sie aufzuhalten, in zwei Klassen gebracht worden. Die erste enthält die diathermanischen Körper, die ihren Namen daher haben, weil sie der strahlenden Wärme einen Durchgang gestatten, wie die durchsichtigen Körper das Licht hindurchlassen; die zweite, die athermanischen Körper, welche dieser Eigenschaft in einem mehr oder weniger auffallenden Grade beraubt sind. Obgleich die strahlende Wärme Eigenschaften besitzt, die denen des Lichtes ähnlich sind, so sind doch nicht alle durchsichtige Körper gleich diathermanisch, so wie nicht alle undurchsichtige Körper gleich athermanisch sind.

Um die Menge von Wärmestrahlen, welche durch eine Substanz gehen, zu messen, muß man diese Strahlen auf der Kugel eines Thermometers, eines Thermoskops, oder, was noch besser ist, auf einer von den Flächen einer thermo-elektrischen Säule auffangen, die mit einem Multiplikator in Verbindung steht, und deren Oberfläche mit einer Rußschichte überzogen ist, um das Absorptionsvermögen zu verstärken. Dieser letztere Apparat ist wegen seiner augenblicklichen Wirkung und wegen seiner Empfindlichkeit für derartige Forschungen der geeignetste.

Delaroche hat zuerst die Durchgänglichkeit gewisser Körper für die Wärme außer Zweifel gesetzt. Die von ihm beobachteten Thatsachen sind von Melloni,

dessen schöne Werke in unseren Tagen einen der wichtigen Theile der Physik ausmachen, bestätigt und beträchtlich erweitert worden.

Wir wollen alle Melloni'sche Apparate zu Erforschung der physischen Eigenschaften der strahlenden Wärme, sogar der Reflexion, Brechung und Polarisation ausführlich beschreiben, damit man auf den ersten Anblick ihren Gebrauch und die Art des Operirens ersehen könne. Taf. XII. enthält alle diese Apparate.

Fig. 1. Vollständiger Apparat, um die Erscheinungen der strahlenden Wärme durch Platten oder Schirme von verschiedenen Substanzen zu beobachten. TT hölzerne Tafel mit vier Stellschrauben, auf welcher ein Querholz BB befestigt ist, auf welchem man die Füße p p′ p″ p‴ p^{iv} p^{v} p^{vi} hin- und herschieben kann; p dient dazu, eine Argantsche Lampe L zu tragen; p′ ist ein hohler Cylinder, in welchen eine kupferne Stange drang geht, an deren Ende sich ein Schirm E befindet, den man in die Richtung dreht, wo man das Wärmestrahlen der Lampe verhindern will und insbesondere um den Galvanometer G vor seiner Wirkung zu schützen; p″ Stütze des Schirms E′, der durch ein Gewinde auf die eine oder auf die andere Seite herabgelassen werden kann; p‴ Stütze des Schirms E″, der in seinem Mittelpunkte eine Oeffnung hat, deren Durchmesser man vermittelst einer Scheidewand D, die um eine an dem Schirme E″ angebrachte, feste Achse beweglich ist, verringern kann; p^{iv} Fuß, welcher das Tischchen trägt, auf welches die dem Versuche zu unterwerfenden Gegenstände gelegt werden; p^{v} Stütze der thermoelektrischen Säule P, welche mit dem Galvanometer G in Verbindung steht; p^{vi} Stütze des Schirms E‴, der um ein Gewinde beweglich und dazu bestimmt ist, das Strahlen der äußeren Gegenstände auf die Fläche der gegenüberstehenden Säule zn verhindern; C magnetischer

Zirkel, um die Empfindlichkeit des Galvanometers zu verstärken.

Fig. 2. Apparat zur Reflexion und Brechung der strahlenden Wärme. Die Füße p p′ p″ p‴ haben den nämlichen Zweck, wie in dem vorhehenden Apparate. Die Lampe L ist eine Weingeistlampe, in deren Flamme sich eine Spirale von Platin befindet, die an einem kleinen Stäbchen t befestigt ist; der Fuß p^{iv} trägt ein Tischchen, auf das man die Platte m m legt, auf welcher die Wärme, die man auf einer von den Flächen der Säule P auffängt, deren Fuß p^{v} auf dem Lineal R′R′ beweglich ist, reflektirt werden soll. Bei den Brechungsversuchen ersetzt man das Tischchen s s durch das Tischchen s′s′ Fig. 3, auf welchem sich das Prisma befindet, in welches die strahlende Wärme fortgepflanzt wird.

Fig. 4. Apparat zur Polarisation der Wärme; die Füße p p′ p″ p^{iv} p^{v} haben eine schon bei der ersten Figur angezeigte Bestimmung, außer daß der Fuß p^{iv} den nämlichen Dinst versieht, wie der Fuß p^{v} in der ersten Figur. Der Fuß p‴ trägt einen Schirm, der in seinem Mittelpunkte eine weite kreisrunde Oeffnung hat, vor welcher sich ein um eine horizontale Achse beweglicher Rahmen befindet und in welchen man eine dicke Glimmerplatte thut, welche auf diese Weise auf alle mögliche Arten in Beziehung auf den einfallenden Strahl geneigt werden kann.

Fig. 5. Ein anderer Apparat für die Polarisation. In diesem Apparate unterscheidet sich die Anordnung des Rahmen, der an dem Schirme des Fußes p‴ angebracht ist, darin von der vorhergehenden, daß der Rahmen, welcher die Glimmersäule trägt, gegen den Schirm geneigt und um eine Achse beweglich ist, die senkrecht auf diesem letzteren steht. Der Fuß p^{v} trägt einen ähnlich eingerichteten Schirm, außer daß der Rahmen umgekehrt geneigt ist, so daß, wenn man einen von ihnen dreht, der Winkel der beiden Ebenen

der Glimmersäulen von Null bis zu einem Winkel=maximum verschieden ist.

Fig. 6. Lampe, welche dazu dient, einen massiven oder hohlen Würfel, dessen Seitenflächen sich nicht in demselben Zustande befinden, zu erwärmen.

Fig. 7. Apparat zu Erforschung der zerstreuten Wärme, welche auf die Körper fällt, eine Wärme, die von einer metallischen Hülle herrührt, die durch die Lampe erwärmt und aufgefangen wird, nachdem sie durch Schirme in einen konischen Reflektor gegangen ist.

Man wußte, daß, wenn man vor einen sehr empfindlichen Thermometer in derselben Linie zwei gläserne Schirme von gleicher Dicke aufstellt, der zweite die Wärme, welche durch ihn hindurchgehen will, einen verhältnißmäßig geringeren-Verlust erleiden läßt, als der erste. Die thermometrische Wirkung, welche von der strahlenden Wärme, die durch einen durchsichtigen Schirm gegangen ist, hervorgebracht wird, wächst mit der Temperatur der Quelle in einem größeren Verhältnisse, als diese Temperatur selber.

Die Wärmequellen mit constanter Temperatur, welche Melloni anwandte, werden von der Flamme von 2 Lampen geliefert; die eine heißt die Locatellische L (Fig. 1), die andere L ist eine Weingeistlampe (Fig. 2). Diese letztere gibt vermittelst einer Platinspirale und einer geschwärzten Kupferplatte, die auf angelötheten Trägern stehen, die man seitwärts in die Stütze S hineinbringt, zwei verschiedene Wärmequellen. Auf diese Weise umgibt die Spirale die Flamme und die Platte bedeckt sie bloß an dem vorderen Theile. In dem ersten Falle erhält man eine Glühquelle ohne Flamme; in dem zweiten eine dunkle Wärmequelle, deren mittlere Temperatur ungefähr 400° C. beträgt.

Die diathermanischen oder athermanischen Substanzen, welche die Funktionen der Schirme versehen, sind Stücke oder Platten dieser Substanzen, die auf den

beiden großen parallelen Flächen polirt und etwas breiter sind, als die Oeffnung des Schirms E″ (Fig. 1). Man legt sie auf das horizontale Tischchen S und vor die Oeffnung o, indem man sie auf demselben gehörig befestigt.

Man gebraucht die Schirme E E′ E″, die aus parallelen, metallischen, vollkommen polirten Platten bestehen, und an ihrem obern Theile einen elfenbeinernen Knopf, und am untern ein Gewinde haben, wodurch man sie in eine senkrechte Ebene herabläßt, die perpendikulär auf derjenigen ist, welche durch das Querholz B B geht. Einer von ihnen E′ dient dazu, die Wärmeverbindung zwischen der Quelle und der vorderen Fläche der Säule aufzuheben, oder herzustellen; die andere E‴ ist vorzüglich dazu bestimmt, die zweite Fläche der Säule vor dem äußeren Strahlen zu schützen, wenn ihre Röhre geöffnet ist. Wir werden jetzt angeben, auf welche Weise der Apparat funktionire (Fig. 1). Wir wollen jetzt annehmen, daß der auf dem Träger S befindliche Körper weggenommen sei, und daß man den Schirm E′ herablasse; die von der Wärmequelle ausgesandten Wärmestrahlen werden durch die Oeffnung o, durch die Platte gehen und auf die vordere Fläche der Säule fallen; die Magnetnadel des Multiplikators wird augenblicklich von ihrer Gleichgewichtslage abweichen und einen Winkel von einer gewissen Anzahl Grade beschreiben, sodann um einige Grade rückwärts gehen und zu schwingen anfangen, und sodann eine feste Gleichgewichtslage annehmen, so lange sich die Wärmequelle nicht verändert. Vermittelst der Intensitätstabelle kennt man das Verhältniß zwischen den Abweichungen und den Intensitäten des Stromes, und demnach die Temperaturen, d. h. die von der Fläche der Säule erworbenen Wärmemengen und demnach die, welche von der auf den Träger S gelegten Substanz fortgepflanzt wurden.

Wenn man nach der Reihe vor die Oeffnung o drei ganz durchsichtige Platten, die 3 bis 4 Millimeter dick sind, die eine von Alaun, die andere von Steinsalz, die dritte von Glas oder Bergkrystall stellt, so fällt, wenn die Wärmeverbindung hergestellt ist, die Nadel, die sich z. B. auf 30° befand, auf 3 bis 4°, während die Strahlen durch den Alaun hindurchgehen; sie geht nun in ihre frühere Lage zurück und bleibt in dem Falle mit dem Steinsalze bei 28° stehen. Durch die Dazwischenstellung des Glases oder des Bergkrystalles fällt sie auf 15 bis 16° zurück. Diese drei Resultate zeigen uns unmittelbar, daß Platten von verschiedenen Substanzen, die gleich durchsichtig und gleich dick sind, nicht im Stande sind, die nämliche Menge strahlender Wärme durchzulassen.

Nimmt man statt des Alauns ein Stück rauchigen Bergkrystalls, mit parallelen Flächen und von weit größerer Dicke, so verläßt der Index seine feste Lage von 3 bis 4° und begibt sich auf 14 bis 15°. Daraus erhellt, daß es sich bei zwei gleich durchsichtigen Körpern ereignen könne, daß der dichtere und weniger durchsichtige Körper die größere Menge von Wärmestrahlen durchlasse. Diese Thatsachen, und andere, die wir noch anführen könnten, zeigen also, daß die Durchsichtigkeit der Körper für die strahlende Wärme von der eigentlichen Durchsichtigkeit verschieden ist.

Wenn man z. B. zwei nebeneinander liegende Paare, das eine aus einem für die rothen Strahlen undurchgänglichen grünen Glase und der Alaunplatte, das andere aus einem schwarzen vollkommen undurchsichtigen Glase und der Steinsalzplatte bildet, so findet man, daß, wenn man sie nach der Reihe vor die Oeffnung o bringt, das erste Paar keine wahrnehmbare Durchlassung anzeige, während das zweite eine Abweichung von 7 bis 8° hervorbringt; es gibt also Verbindungen von zwei Medien, welche

eine beträchtliche Menge von Lichtstrahlen durchlassen, und auf eine merkliche Weise alle Wärmestrahlen auffangen, während andere gerade im entgegengesetzten Sinne wirken. Daraus sieht man, daß gewisse Körper diathermanisch obgleich vollkommen undurchsichtig sind, daß die grünen Gläser von der Art, die wir so eben angezeigt haben, nicht an und für sich athermanisch sind, es aber werden, wenn sie mit dem Alaun, der schwach diathermanisch ist, verbunden werden.

Die eigentlichen Farben scheinen keine Wahlwirkung auf die Wärmestrahlen zu haben; sie wirken bloß auf die Durchlassung der strahlenden Wärme, wie es die braunen Stoffe auf die Durchlassung des Lichtes thun.

Melloni zeigte, daß die Menge der strahlenden Wärme, die durch eine durchsichtige Platte geht, um so größer ist, je polirter ihre Fläche ist. Diese Thatsache wurde folgendermaßen augenscheinlich gemacht. Er stellte nach der Reihe vor die Oeffnung der Scheidewand gläserne Platten von gleicher Dicke 8,^{mm}3712 deren vordere Oberfläche polirt, oder mit Sand, Schmirgel oder einer andern Substanz abgerieben war. Er fand, daß die durch eine durchsichtige Platte ausgestrahlte Wärmemenge um so größer ist, je polirter ihre Fläche ist, und daß die Verluste in dem Verhältnisse abnehmen, als die Dicke um eine constante Größe zunimmt. Man erhält ähnliche Resultate, wenn man mit Rübsamenöl operirt, das sich in einem Troge befindet, der sich in parallele Glasplatten endigt, die von 2^{mm} bis auf 81^{mm} verschieden waren; man fand, daß die immer kleineren, von dem Multiplikator angezeigten Abweichungen solchen Intensitäten entsprechen, daß die Wärmeverluste in dem Verhältnisse abnahmen, als die Dicke zunahm, d. h. daß, wenn die strahlende Wärme durch eine Glasplatte ging, sie durch eine andere mit einem

weit geringeren Verluste ging, wie dies Delaroche bereits bemerkt hatte. Diese Thatsache ist nicht bloß an dem Glase, sondern noch an verschiedenen Flüssigkeiten bestätigt worden.

Die Natur des durchsichtigen Körpers übt einen sehr großen Einfluß auf die durchgelassene Wärmemenge aus; wenn man daher durch 100 die Menge der Strahlen bezeichnet, welche auf die einfallende Fläche fallen, so erhält man für die durchgelassenen Strahlen, indem man die Argant'sche Lampe zur Wärmequelle nimmt:

Liquide Körper.

Dicke des Troges		9,^{mm}21
Einfallende Strahlen		100
Menge d. durchgel. Strahl.	Kohlenschwefel	63
	Olivenöl	30
	Aether	21
	Reine, farblose Schwefelsäure	17
	Farbloser, absoluter Alkohol	15
	Rectifizirte Essigsäure	12
	Wasser	11

Feste Körper.

Dicke des Schirmes		2,^{mm}62
Einfallende Strahlen		100
Menge d. durchgelass. Strahlen	Steinsalz	92
	Isländischer Spath	62
	Spiegelglas	62
	Farbloser Bergkrystall	62
	Rauchiger Bergkrystall	57
	Farbloser Topas	54
	Grüner Turmalin	27
	Farbloser flußsaurer Kalk	15
	Schwefelsaur. Kalk	20
	Alaun	12

Farbige Gläser.

Gemeinschaftliche Dicke	mm 1,85
	Durchgelassene Strahlen.
Dunkelviolett	53
Purpurroth	51
Hellblau	42

	Durchgelassene Strahlen.
Dunkelgelb	40
Goldgelb	33
Mineralgrün	22
Sehr dunkelblau	10

Platten von isländischem Spathe und rauchigem Bergkrystalle, welche 86 bis 100^{mm} haben, lassen mehr als die Hälfte der einfallenden Wärme durchgehen, während eine Alaunplatte von 1^{mm} Dicke und dessen Durchsichtigkeit eben so groß, als die des Glases ist, nur $^{17}/_{100}$ durchläßt. Daraus muß man schließen, daß, wie wir auch bereits gesagt haben, die Durchsichtigkeit des Lichts nicht die nämliche, wie für die Wärme ist. Es hat eine unendlich große Wahrscheinlichkeit, daß es Körper gibt, die für uns undurchsichtig sind, weil unsere Netzhaut keines starken Eindrucks fähig ist, und welche es für andere Thiere sind, die eine größere Empfindlichkeit des Sehens haben. So sehen z. B. die Fische, die sich in den größten Tiefen der Meere befinden, mehrere hundert Meter unter ihrer Oberfläche wahrscheinlich genug, um ihre Bewegungen einzurichten, während wir daselbst keinen Gegenstand unterscheiden könnten. Diese Verschiedenheit kann nur von einer größeren Empfindlichkeit der Netzhaut bei den Bewohnern des Meeres als bei dem Menschen herrühren.

Die in den vorhergehenden Tabellen befindlichen Zahlen geben die Mengen der durchgelassenen Strahlen nur für eine bestimmte Wärmequelle an, denn sie sind von einer Quelle zur andern verschieden, wie man sogleich sehen wird. Melloni nahm anstatt der Argant'schen Lampe einen glühenden Platinadraht, der auf der Glühhitze vermittelst der Flamme einer Weingeistlampe erhalten wurde, Kupfer, das mit derselben Flamme auf 4 bis 500° erhitzt wurde und einen Würfel (Fig. 6), der mit kochendem Quecksilber oder Wasser angefüllt war, — sodann wandte

er eine Locatellische Lampe (ohne Glas) an. Bei diesen verschiedenen Wärmequellen haben die probirten Substanzen immer die nämliche Ordnung beibeihalten, d. h. die Körper, welche für die Strahlen der Argant'schen Lampe die diathermansten waren, sind es eben so für die Wärmestrahlen, welche aus andern Quellen fließen; aber die Zahl der durchgelassenen Strahlen hat im Vergleiche mit der der einfallenden Strahlen sehr abgenommen. So gestatteten der Bergkrystall und der isländische Spath, welche die Hälfte der von der Lampe herkommenden Wärme durchließen, nur $\frac{1}{4}$ der Strahlen den Durchgang, welche das glühende Platin sandte. Die Menge der von jeder Substanz durchgelassenen Strahlen wurde noch schwächer, als man zur Wärmequelle das erhitzte Kupfer nahm, und endlich wurde das Durchlassen bei allen Körpern beinahe Null, als man zur Wärmequelle den mit kochendem Wasser angefüllten Würfel nahm. Es ist also dadurch bewiesen, wie dies auch Delaroche bei dem Glase erkannte, daß das Vermögen der Wärme, durch die diathermanischen Substanzen in Form von Strahlen zu gehen, schnell mit der Temperatur der Quelle abnehme.

Unter allen probirten Substanzen macht das Steinsalz eine Ausnahme von diesem Gesetze, denn es läßt die nämliche Menge strahlender Wärme durch, mag die Temperatur der Quelle auch sein, welche sie will.

Auf der andern Seite nehmen die Verschiedenheiten des Verhältnisses der durchgelassenen Strahlen zu den einfallenden Strahlen mit der Dicke ab, so daß über eine gewisse Gränze hinaus eine dünne Glimmerplatte zum Beispiele die nämliche Menge von Strahlen durchläßt, welche von zwei sehr verschiedenen Wärmequellen ausstrahlen. Aus der Abnahme der Verluste, welche die strahlende Wärme erleidet, indem sie hintereinander durch gleiche Dicken eines

und desselben diathermanischen Schirmes geht, macht man den Schluß, daß die Wärmestrahlen auf ihrem Wege durch einen diathermanischen Körper besondere Modifikationen erleiden, die, indem sie ihre ursprüngliche Eigenschaft verändern, sie geschickter machen, in dem nämlichen Medium durchgelassen zu werden. Melloni mußte also auf den Gedanken kommen, daß, wenn er zur Wärmequelle eine Argant'sche Lampe nehme, die Strahlen bei ihrem Durchgang durch den Glaskamin eine besondere Eigenschaft erlangen würden. Um sich davon zu überzeugen, operirte er nach der Reihe mit einer Locatelli'schen Lampe, mit einem einzigen Luftstrome, ohne Glas, und mit einem Reflektor versehen, und einer Argant'schen Lampe mit Platten, welche 2^{mm},6 Dicke hatten; auf 100 einfallende Wärmestrahlen erhielt man:

	Argantsche Lampe	Lokatellische Lampe	Glühendes Platin	Geschwärztes Kupfer, erhitzt auf 300°	Dasselbe auf 100° erhitzt
Steinsalz	92	92	92	92	92
Isländ. Spath	62	39	28	6	0
Spiegelglas	62	39	24	6	0
Bergkrystall	57	38	28	6	0
Grüner Turmalin	27	18	16	3	0
Schwefelsaurer Kalk	20	14	5	0	0
Alaun	12	9	2	0	0
Flußsaur. Kalk	„	8	6	4	3

Alle diese Resultate, die man bei einem constanten Strahlen von 30° des Thermomultiplikators erhielt, zeigen, daß die Ordnung der Durchlassungen in keinem Verhältnisse zu dem Grade der Durchsichtigkeit stehe; daß sie nicht streng die nämliche ist, wenn man die Wärmequelle ändert, daß aber jede Substanz, welche der aufeinander folgenden Wirkung der vier Strahlungen ausgesetzt wurde, eine gleiche Ordnung

der Abstufung für die Mengen zeige, welche sie von jeder derselben durchläßt. Die nämlichen Erscheinungen kommen bei den liquiden Körpern wieder vor.

Aus der Vergleichnng dieser Resultate ziehen wir den Schluß, daß der gläserne Kamin, der die Argantsche Lampe umgibt, den Strahlen, welche durch ihn gehen, die Eigenschaft verliehen hat, leichter durch die durchsichtigen Mittel zu gehen, mit Ausnahme des Steinsalzes, wie wir bereits gesehen haben.

Um die Modifikation zu finden, welche die Wärmestrahlen bei ihrem Durchgang durch einen durchsichtigen Körper erleiden, stellt man eine Platte von diesem Körper zwischen die Lampe ohne Glas und zwischen die Scheidewand, und bringt sie, wie es Melloni machte, immer näher, bis das durch die Platte bewirkte Strahlen den Index um eine bestimmte Menge zum Beispiele von 30° zum Abweichen bringt. Hält man nach der Reihe an die Oeffnung des Schirms die Platten des vorhergehenden Versuchs, so erhält man folgende Resultate:

Auf 100 Strahlen, welche durch eine Alaunplatte von 2^{mm},6 Dicke gingen, läßt

das Steinsalz durch	92
der Bergkrystall	91
der flußsaure Kalk, das Glas und der Alaun	90
der schwefelsaure Kalk	59
der grüne Turmalin	18
das undurchsichtige schwarze Glas	½

Auf 100 Strahlen, die aus einer Platte von schwefelsaurem Kalke, die auch 2^{mm},6 Dicke hat, herausfahren, läßt

das Steinsalz durch	92
der flußsaure Kalk	91
der inländische Spath	89
der Bergkrystall und das Glas	85
der schwefelsaure Kalk	54
der Alaun	47

das undurchsichtige, schwarze Glas	18
der Turmalin	1

Auf 100 Strahlen, die durch eine Platte von schwarzem, undurchsichtigem Glas, das 1mm,85 Dicke hat, durchgehen können, läßt

das Steinsalz durch	92
der flußsaure Kalk	91
der inländische Spath und das Glas . . .	55
der Bergkrystall	54
das schwarze, undurchsichtige Glas	52
der Turmalin	30
der schwefelsaure Kalk	15
der Alaun	$\frac{1}{3}$

Die Strahlen, welche aus dem Steinsalz herausfahren, verhalten sich wie die, welche der Quelle entströmen; sie erleiden also bei dem Durchgange durch diese Substanz keine Modifikation; während die, welche aus dem Alaune hervorkommen, in großer Menge durch die farblosen durchsichtigen Körper durchgehen, und einen Verlust von mehr als $\frac{4}{5}$ bei ihrem Durchgange durch eine stark gefärbte Turmalinplatte erleiden. Die Strahlen, welche ans dem schwefelsauren Kalke herauskommen, verhalten sich eben so, und erleiden einen Verlust von $\frac{4}{5}$ in dem schwarzen Glase, während sie beinahe ganz bei ihrem Durchgang durch den Turmalin weggeschafft werden. Endlich werden fast alle Strahlen, welche durch ein schwarzes Glas gegangen sind, durch das Steinsalz und den flußsauren Kalk durchgelassen und ganz von dem Alaune aufgefangen, weil das Steinsalz keinen Strahl aufhält, der auf seine Oberfläche fällt.

Alle diese Resultate führen auf den Schluß, daß eine künstliche Lichtquelle, wie eine Lampe eben so wie die Sonne Wärmestrahlen von verschiedenen Arten aussendet, die sich durch die Leichtigkeit, mit welcher sie durch gewisse diathermanische Substanzen gehen können, von einander unterscheiden. Alle beobachtete

Thatsachen gehen dahin, eine Theorie zu begründen, deren Hauptfolgerungen nachstehende sind: das Steinsalz ist die einzige Substanz, an welcher man das Vermögen erkennt, einen gleich leichten Durchgang allen Strahlen zu gestatten. Alle andere Körper sind für Strahlen von verschiedenen Eigenschaften auch verschieden diathermanisch. In jedem derselben werden gewisse Strahlungen ganz aufgehalten; die andern erleiden mehr oder weniger beträchtliche Verringerungen und diese Vertheilung ist von einer Substanz zur andern verschieden. Die Brüche oder die Coefficienten, welche die Verluste anzeigen, welche eine gleiche Zunahme an Dicke eines diathermanischen Mediums jede Art von Strahlen, die durch dasselbe geht, erleiden lassen, haben für jede Art beständig denselben Werth. Da aber die Coefficienten für ein und dasselbe Medium von einer Art Strahlen zu einer andern verschieden sind, so folgt nothwendig daraus, daß sich die Totalverluste, welche die heterogene Wärme erleidet, die in die Körper eindringen kann, verringern müssen. Da jedoch die am wenigsten durchlaßbaren Strahlen nach und nach verlöschen, so müssen die Coefficienten der aufeinander folgenden Totalverluste nach Gleichheit streben.

Man sieht also, daß die strahlende Wärme, sowie das Licht nicht für einfach gehalten werden dürfe, und daß, wenn dieses aus farbigen Strahlen besteht, welche eine verschiedene Brechbarkeit besitzen, diese auch so angesehen werden müsse, als bestehe sie aus einer großen Anzahl von Strahlen, die mit verschiedenen Eigenschaften ausgestattet sind. Diese Eigenschaft der Wärme ist der Undulationstheorie günstig; denn wenn es bei dem Emanationssysteme schwer ist, sie zu erklären, ohne eine unendliche Menge verschiedener Wärmestrahlen anzunehmen, so ist in dem Undulationssysteme nichts leichter, als diese verschie-

dene Eigenschaften durch die Annahme begreiflich zu finden, daß sie Zahlen von verschiedenen Schwingungen oder Wärmewellen von ungleichen Längen entsprechen.

Man hat früher gesehen, daß eine sehr dünne Platte von einem diathermanischen Körper merklich den nämlichen Bruch strahlender Wärme durchläßt, welcher auf die Oberfläche fällt, mag die Wärmequelle, der er entströmt, sein, welche sie will; daraus muß man schließen, daß die oberflächliche Schichte einen besondern und constanten Verlust veranlaßt, welcher weit größer ist, als der Verlust, welcher einer im Inneren genommenen Schichte von gleicher Dicke entspricht.

Das Ganze der so eben dargestellten Thatsachen zeigt, daß das Studium der Molekularconstitution der Körper die Erscheinungen in Erwägung ziehen müsse, die sich auf das Durchlassen der strahlenden Wärme in diesen Körpern in Folge ihrer Aehnlichkeit mit den Lichtdurchlassungserscheinungen beziehen, die, wie wir bald sehen werden, dazu dienen, ein helles Licht über die Molekularanordnung bei einer großen Anzahl von Körpern, und insbesondere bei den krystallisirten Körpern zu verbreiten.

Von dem Wärmespektrum.

Um so vollständig als möglich das Sonnenspektrum kennen zu lernen, muß man einen deutlichen Begriff von der Zusammensetzung der leuchtenden, phosphorischen, warmmachenden und chemischen Spektren haben. Die beiden ersten sind bereits beschrieben worden; es bleibt uns nichts mehr übrig, als die beiden letzten zu studiren; zuerst wollen wir mit dem Wärmespektrum anfangen, denn es kann von dem chemischen Spektrum dann erst die Rede sein, wenn wir von der chemischen Wirkung des Lichts sprechen werden.

Das Wärmevermögen ist in der ganzen Ausdehnung des Spektrums zu gleicher Zeit, wie die Brechbarkeit, aber nach verschiedenen Verhältnissen verschieden. In dem Sonnenspektrum, das von einem gläsernen Prisma gegeben wird, befindet sich die größte Wärme am rothen Ende, und ihr Minimum am violetten Ende, während das Gegentheil im Allgemeinen bei dem chemischen Vermögen stattfindet. Daraus sieht man, daß die Temperaturen der Zwischenfarben bis zum Violetten abnehmen, wenn man sich eines gläsernen Prisma bedient; nimmt man aber ein anderes Prisma, so ändert sich das Maximum der Temperatur des Sonnenspektrums mit der Zusammensetzung der Substanz. Seebeck hat auch wirklich gefunden, daß, wenn mit einem Prisma aus Crownglas der höchste Grad der Wärme im Rothen stattfand, dieses Maximum in die Orangefarbe überging, wenn man ein hohles, gläsernes Prisma nahm, das mit Schwefelsäure gefüllt war, und in die Gelbe, wenn destillirtes Wasser genommen wurde.

Da Melloni feinere Experimentirmittel als Seebeck und den Physikern zu Gebote standen, die sich mit dem Wärmespektrum beschäftigten, so suchte er neue Thatsachen, die geeignet wären, die früher erwähnten Resultate zu erklären, und wurde auf folgende Betrachtungen geführt:

„Wenn die Sonnenwärme auf die vordere Fläche eines mit Wasser angefüllten Prisma fällt, so besteht sie aus Strahlen von allen Arten von Brechbarkeit. Der Strahl, welcher den nämlichen Brechungsinder, wie das rothe Licht hat, erleidet bei seinem Durchgange durch das Prisma einen verhältnißmäßig stärkeren Verlust, als der Strahl, welcher die Brechbarkeit des orangefarbigen Lichts besitzt, und dieser verliert weniger als die Wärme des Gelben. Da diese Verhältnisse in den Abgängen der weniger brechbaren Strahlen wachsen, so streben sie dahin, das Maxi-

mum des Rothen in das Violette zu bringen, so daß es bei dem Gelben stehen bleiben kann. Man kann auf dieselbe Weise das Verrücken des Maximum auf Spektren erklären, die von Prismen von verschiedener Natur gebildet sind."

Melloni unterstützte seine theoretischen Ansichten mit folgenden Beobachtungen:

„Bei Vergleichung der hervorgebrachten Erscheinungen mit den Zahlen, welche die Wärmedurchlassungen angeben, findet man, daß das Maximum der Wärme, wenn man von Gelb ausgeht, wo es sich bei dem Wasserprisma befindet, sich immer in derselben Richtung in dem Verhältnisse von demselben entferne, je diathermanischer die Substanzen sind, aus denen das Prisma besteht, und daß es sogar etwas aus dem Spektrum hinausgehe, wenn man statt Crown-, Flintglas nimmt, wie dies Herschel beobachtet hatte."

Daraus geht nun nach dem Versuche hervor, daß sich mit einem Prisma von Steinsalz, einer Substanz, die in Beziehung auf das Flint weit diathermanischer, als das Flint in Beziehung auf das Crownglas ist, die Linie der größten Wärme außerhalb des farbigen Theiles des Spektrums befinden, und sich in den dunklen Raum, sehr weit von der rothen Gränze entfernt begeben müsse. Die Vertheilung der Temperaturen in dem Sonnenspektrum ist also eine Erscheinung, die von der Ordnung abhängt, welche von Melloni für die Wärmedurchlassungen der durchsichtigen Körper gefunden wurde.

Um das Wärmespektrum zu untersuchen, wendet man ein sehr empfindliches Thermometer, ein Thermoskop, die thermoelektrische Säule und den Multiplikator oder ein empfindliches Herschel'sches Papier an, dessen Zubereitung wir sogleich angeben wollen. Ein dünnes Blatt Papier wird auf einer Seite mit Ruß angestrichen; will man es nun gebrauchen, so befeuchtet

man es mit einer Mischung aus Alkohol und Aether. So lange es feucht ist, scheint das Papier auf der andern Fläche schwarz zu sein; ist es trocken, so zeigt es sich weiß. Läßt man also ein Sonnenspektrum darauf fallen, so sieht man an den mehr oder minder weißen Farben, welche die Theile annehmen, diejenigen, welche am meisten Wärme erhalten haben und demnach auch den, wo sich das Maximum der Wärme befindet. Dieses Papier gibt keine sehr genauen Angaben, denn es ist eine gewisse Erhöhung der Temperatur erforderlich, um die das Papier anfeuchtende Flüssigkeit zu verdunsten.

Von der Wirkung der Wärme, um die Struktur der Körper zu verändern, oder sie zu zersetzen.

Eine große Menge von Thatsachen beweist auf das Augenscheinlichste, daß bei den festen Körpern die constituirenden Moleküle oft keine unveränderliche, relative Lage haben, daß sie unter dem Einflusse der Wärme ihre Stelle verändern und eine neue Anordnung annehmen können, woraus eine krystallinische Form entspringt, die zu einem andern krystallinischen Systeme gehört; wir haben bei der Abhandlung der Molekularconstitution der Körper bereits einige Beispiele angeführt, welche diese Wahrheit hinreichend begründen, daher halten wir es für überflüssig, noch neue anzuführen.

Indessen werden diejenigen, welche den Verwandtschaften einen elektrischen Ursprung zuschreiben, die Behauptung aufstellen, daß die Wärme indem sie die elektrischen Eigenschaften des Körpers modifizire, die Verwandtschaften gleichfalls modifiziren müsse; diese Erklärung ist aber so schwankend, daß wir uns bei derselben nicht verweilen wollen.

Wenn die Wärme bei einer großen Anzahl von

Fällen die Verbindungen begünstigt, so bringt sie oft umgekehrte Erscheinungen hervor, wenn eine große Verschiedenheit der Ausdehnbarkeit zwischen den Elementen einer Zusammensetzung stattfindet. Wir bedauern es recht sehr, daß wir uns hier in keine weitere Erörterungen über den Einfluß der Wärme bei den chemischen Wirkungen einlassen können; außerdem aber, daß in diesem Werke bereits die Rede davon war, ist der Gegenstand so umfassend, daß wir es nur mit Ueberschreitung der uns selbst gesteckten Schranken thun könnten. Ueberdies gehört diese Aufgabe in ihrem ganzen Umfange in das Gebiet der Chemie.

Achtes Buch.

Wirkung des Lichts auf die Körper.

Erstes Kapitel.

Chemische Wirkung des Lichts.

Vorrede.

Wenn man eine Substanz in der Chemie beschreibt, so gibt man gewöhnlich an, ob das Licht auf irgend eine Weise auf dieselbe wirke oder nicht, ohne daß man sucht, sich die thätigen Theil des Sonnenspektrums zu erklären, von denen jene Wirkung herrührt; man hält sich also bloß an die hervorgebrachte Wirkung und keineswegs an die Kräfte; dies ist begreiflich; da das Studium dieser Kräfte in das Gebiet der angewandten Physik gehört, so erfordert es Apparate, ausführliche Versuche, mit denen man sich in der Chemie nicht abgibt. Es ist indessen doch von Wichtigkeit, die thätigen Theile des Sonnenspektrums kennen zu lernen, wovon die einen Verbindungen, die andern Zersetzungen hervorbringen, wenn man die oft so mannigfaltigen Erscheinungen erklären will, welche das Sonnenlicht erzeugt. Die Sonnenstrahlen, und im Allgemeinen die Lichtstrahlen, mögen sie einer Quelle entströmen, welcher sie wollen, werden unter die Agentien gezählt, welche die Eigenschaft besitzen,

auf eine gewisse Anzahl von Körpern aus den drei Reichen der Natur chemisch zu reagiren. Die Zersetzung einiger Salze, die Bildung mehrerer Verbindungen, die Färbung der Vegetabilien, die so schönen und so mannigfaltigen Farben der Blüthen, sprechen zu Gunsten der Mitwirkung des chemischen Agens, das die Strahlung der Sonne begleitet. Wenn die Pflanzen der Einwirkung des Lichtes nicht ausgesetzt sind, so nehmen ihre Stengel und Blätter eine gelbliche Farbe an, sie verrathen einen Zustand des Schmachtens, des Vergehens; sie vergeilen endlich. Die des Lichtes beraubten Thiere schmachten und gehen in Folge der Abnahme aller ihrer Organe gleichfalls zu Grunde. Das Licht besitzt also eine Kraft, welche die Natur belebt, und welche wir in der Strahlung aufsuchen wollen, welche diejenige begleitet, der wir die Empfindung des eigentlichen Lichtes, des erhellenden Lichtes verdanken. Bei dem Vortrage der Erscheinungen in Beziehung auf die Zerlegung des Lichtes, haben wir das Dasein von Strahlen gezeigt, wovon die einen die Eigenschaft besitzen, zu erhellen, die andere, zu erwärmen, wieder andere Phosphoreszenz hervorzubringen. Das Licht besitzt aber auch noch Strahlen, welche auf die Molekularconstitution der Körper, so wie auf ihre Zusammensetzung wirken; vielleicht gibt es noch andere Strahlungen, deren Eigenschaften bis jetzt unsern Forschungen entgangen sind. So wie man in einem Büschel Sonnenlicht, der in einem Prisma gebrochen wird, ein leuchtendes, ein wärmendes, ein phosphoreszenzerzeugendes Spektrum findet, ebenso findet man auch in demselben chemische Spektren, welche wir kennen lernen werden, nachdem wir die allgemeinen Erscheinungen in Beziehung auf die chemischen Wirkung des Lichts vorgetragen haben werden; denn vor Allem muß man die Mittel besitzen, welche dazu geeignet sind, das Dasein dieser Spektren augenscheinlich zu machen.

Die meisten dieser Erscheinungen sind so auffallend, daß sie seit langer Zeit sogar von solchen, welche gar keine Beobachter sind, bemerkt werden mußten, und doch trug erst im Jahre 1556 die Wissenschaft zum ersten Male in ihre Annalen eine weit minder bündige Thatsache ein, als die ist, die sich auf den Unterschied bezieht, der bei der Vegetation einer Pflanze am Lichte oder in der Dunkelheit stattfindet. Diese Thatsache ist die Veränderung der Farbe des grauen Pulvers eines Silbererzes (Chlorsilbers), das am Lichte schwarz wird. Mehrere andere ähnliche Thatsachen reihten sich bald an die vorhergehende an. Indessen begann das ernstliche Studium der chemischen Wirkung des Lichts erst zu der Zeit, wo Scheele die Mittel aufsuchte, die eines Eindrucks fähigen Substanzen zu Fixirung der Bilder der Camera obscura, welche Porta erfand, dienen zu lassen. Sodann kamen Wollaston und Ritter, die sich methodischen und anhaltenden Forschungen über die chemischen Eigenschaften des Lichtes hingaben, und die merkwürdige Thatsache augenscheinlich machten, daß nicht alle Strahlen des Spektrums gleichförmig auf die eines Eindrucks fähigen Substanzen wirken. Verschiedene Physiker beschäftigten sich bald mit derselben Frage; die einen bestätigten die beobachteten Thatsachen, die andern fügten neue hinzu, von denen wir weiter unten sprechen werden.

Empfindliche Substanzen und Papiere.

Wir werden bei dem Studium der eines Eindrucks fähigen Substanzen, und bei Allem, was die chemische Wirkung des Lichts anbetrifft, der Ordnung folgen, welche E. Becquerel in seiner allgemeinen Abhandlung über die chemische Wirkung des Lichtes angenommen hat; wir werden demnach diese Substanzen nach der Wirkungsweise, welcher sie das Sonnenlicht unterwirft,

in drei Serien eintheilen. Diese Wirkungsweisen sind folgende:

1) Physische Modifikation der Körper ohne Veränderung ihrer Natur.

2) Chemische Verbindung zweier oder mehrerer Körper.

3) Theilweise oder totale Zersetzung der Körper mit Trennung der Elemente oder Bildung neuer Zusammensetzungen.

Es ist sehr wichtig, die Reaktionen recht kennen zu lernen, welchen die Sonnenstrahlen die Körper unterwerfen, welche unter ihrem Einflusse ihren Zustand verändern, denn diese Körper sind selbst die Werkzeuge, wenn man sich so ausdrücken darf, mit welchen man die hervorbrachten Erscheinungen analysirt.

Wir nennen chemische Strahlen die Strahlen, welche die Reaktionen zwischen den Elementen der Körper hervorbringen; in jedem besonderen Falle sagt man, daß auf die oder die Substanz die chemischen Strahlen einen Eindruck gemacht haben; es muß aber wohl verstanden werden, daß dies nicht so viel heißen soll, daß die nämlichen Strahlen in den verschiedenen Fällen wirken.

Die folgende Tabelle enthält die eines Eindrucks fähigen Substanzen, die nach den drei angezeigten Wirkungsweisen in Serien eingetheilt sind.

Tabelle der hauptsächlichsten für das Licht empfänglichen Substanzen.

1. Serie. Körper, welche physische Modifikationen erleiden, ohne ihre Natur zu verändern:

Posphor,
Schwefelsaures Nickel,
Selensaures Zink,
Flüchtige Körper { Wasser,
Kampher u. s. w. u. s. w.

2. Serie. Körper, deren Verbindung unter dem Einflusse der Sonne bewerkstelligt wird:

Chlor und Wasserstoff,
Chlor und wasserstoffhaltige Substanzen organischer Natnr,
Brom und Wasserstoff,
Brom und wasserstoffhaltige Substanzen,
Jod und wasserstoffhaltige Substanzen,
Alkohol und Metallchlorüre,
Gaïakharz und Sauerstoff u. s. w.

3. Serie. Körper oder Verbindungen, die zum Theile oder im Ganzen durch den Einfluß des Lichtes vernichtet werden:

Silbersalze { Chlorür, Bromür, Jodür, Nitrat u. s. w.
Goldsalze { Chlorür, Oxyd.
Platinsalze — Chlorür u. s. w.
Quecksilbersalze { Einfaches Chlorür, Oxydul.
Bleisalze.
Einige Eisensalze — Cyanür.
Chromsäure.
Chloroxyde { Einfaches Chloroxyd, Chlorige Säure.
Phosphorwasserstoffgas.
Salpetersäure.
Pflanzenfarben — Zerstörung der Farben.
Und so weiter.

Erste Serie. Körper, die in ihrer Constitution verändert wurden, ohne ihre Natur zu verändern.

Es gibt mehrere Mittel, zu erkennen, wenn ein

Körper eine Modifikation in der Anordnung seiner Moleküle erleidet; die unmittelbarsten sind im Allgemeinen die Veränderung der Farbe, sodann kommt die Veränderung des krystallinischen Systems bei den krystallisirten Körpern. Diese beiden Kennzeichen sollen uns zu Führern dienen.

Der Körper, an welchem die Veränderung der Farbe zum ersten Male beobachtet worden ist, ist der Phosphor und die Modifikationen, welche dieser Körper erleidet, sind sehr merkwürdig. Gewöhnlich weiß, nimmt er eine immer dunklere Farbe an, indem er, nach der Natur der Flüssigkeiten, in welchen er sich befindet, vom Rothen ins Braune übergeht, obschon diese keines ihrer Elemente an ihn abtreten. Im Wasser wird er roth, wenn man ihn dem Lichte aussetzt; in verschiedenen Gasen verliert er sein Aggregationsvermögen; es setzt sich sodann an den Wänden der Gefäße ein sehr feiner Staub ab, dessen Farbe nach der Natur dieser Gase verschieden ist. Die Färbung ist dergestalt von den chemischen Reaktionen unabhängig, welche die Körper auf den Phosphor ausüben, mit denen er im Contakte ist, daß sie auch in der barometrischen Leere vor sich geht, wie dies Vogel bemerkte; dies beweist, daß diese Färbung von einer neuen Molekulareinrichtung herrühre, welche nur der Wirkung der Sonnenstrahlen zugeschrieben werden kann.

Schwefelsaures Nickel. — Diese Zusammensetzung krystallisirt in dem prismatischen Systeme. Wenn die Krystalle einige Zeit dem Lichte in einem wasserfreien Medium ausgesetzt werden, und man sie sodann zerbricht, so bestehen die Bruchstücke aus Oktaedern mit quadratischer Basis, und gehören dem ursprünglichen krystallinischen Systeme nicht mehr an.

Selensaures Zink. — Es erleidet unter den nämlichen Umständen ähnliche Modifikationen.

Diese beiden letzten Beispiele sind hinreichend, um

zu zeigen, wie das Licht die Krystallisationsweise verändern könne. Wir wollen Beispiele von einer andern Art anführen.

Wasser, flüchtige Substanzen. — Das Wasser, der Kampher u. s. w. setzen sich in Flaschen, die mit Schmirgel verstopft und auf ungleiche Weise dem Lichte ausgesetzt werden, in Krystallen oder in Tröpfchen an dem hellsten Theile der Wand ab. Diese Erscheinung ist bis jetzt unerklärt geblieben; wir beschränken uns darauf sie anzuführen.

Man sieht also aus dem Vorhergehenden, daß die Sonnenstrahlen auf die Körper wirken können, um in ihnen Molekularveränderungen ohne Verlust und ohne Zunahme an Elementen hervorzubringen. Wahrscheinlich werden in kurzer Zeit diese Thatsachen besser erkannt werden, weil man jetzt methodisch die chemische Wirkung des Sonnenlichts studirt.

Zweite Serie. Körper, deren Verbindung unter dem Einflusse des Sonnenlichts bewerkstelligt wird.

Die Verbindungen zweier oder mehrerer Körper werden an verschiedenen Kennzeichen, entweder an der Veränderung der Farbe der gegenüber befindlichen Körper, oder an dem krystallinischen Zustande der Zusammensetzung oder an den neuen physischen und chemischen Eigenschaften, welche diese letztere erlangt, oder endlich auch an den hervorgebrachten elektrischen Erscheinungen erkannt, die man mit Hülfe des Multiplikators unter Umständen erfährt, wo jedes andere Mittel unkräftig wäre, chemische Reaktionen nachzuweisen.

In den meisten Fällen können in Folge der Wärmestrahlen, welche gleichfalls das Licht begleiten, complicirte Erscheinungen stattfinden. Viele Reaktionen werden wirklich unter dem Einflusse von beiden be-

werkstelligt. Um die Frage zu vereinfachen und den Wärmestrahlen keinen Einfluß zu gestatten, operirt man bei dem zerstreuten Lichte, das dieser Strahlen merklich beraubt ist. Es ist um so wichtiger, so zu verfahren, als es Fälle gibt, wo die erwärmende Wirkung des Lichtes die umgekehrte Wirkung von der ausübt, welche die chemischen Strahlen, die das Licht enthält, hervorbringen.

Chlor und Wasserstoff (HCl). Diese Verbindung ist wegen der Schnelligkeit der Wirkung höchst merkwürdig; man darf die Mischung dieser beiden Gase nur dem direkten Lichte aussetzen, so verpufft sie sogleich und erzeugt Salzsäure. Bei dem zerstreuten Lichte geht diese Verbindung langsam von Statten. Sodann kommen die mit Wasserstoff verbundenen Körper und das Chlor, welche wegen der großen Verwandtschaft des Wasserstoffes zu diesem zersetzt werden. In diesem Falle wird das Chlor in gleichen Mischungsgewichten dem Wasserstoffe substituirt, und es entsteht gewöhnlich eine neue Zumsammensetzung daraus, welche mit denen der anfänglichen Zusammensetzung ähnliche Eigenschaften hat.

Das Chlor und die Sumpfluft (C^4H^8). Im Dunkeln keine Erscheinung; bei dem zerstreuten Lichte langsame Wirkung; bei dem Sonnenlichte lebhafte Wirkung, Verpuffung. Es tritt Chloroformbildung ein, $C^4H^2Cl^6$. Es bilden sich nach der Reihe die Produkte $C^4H^2Cl^6$, $C^4H^4Cl^4$, $C^4H^2Cl^6$ und endlich mit Chlorüberschüssen Chlorkohlenstoff C^4Cl^8.

Chlor und ölbildendes Gas (C^8H^8). Keine Wirkung im Schatten; ziemlich rasche Wirkung bei dem zerstreuten Lichte; rasche Wirkung ohne Verpuffen bei dem Sonnenlichte. Nimmt man gleiche Volumen von den beiden Gasen, so erhält man eine Zusammensetzung, den holländischen Likör, dessen Formel $C^8H^8Cl^4$ oder noch besser nach seinen Reaktionen $C^8H^6Cl^2 + Cl^2H^2$ u. s. w. ist.

Man erhält sodann durch die verlängerte Wirkung des Chlors die von Regnault erhaltenen verschiedenen Produkte $C^8H^4Cl^4 + Cl^2H^2$; $C^8H^2Cl^6 + Cl^2H^2$ und endlich C^8Cl^{12}, den anderthalb Chlorkohlenstoff.

Brom und Sumpfluft. Fast keine Wirkung in der Sonne. Das Brom, Jod und Fluor verhalten sich unter sich unter dem Einflusse des Sonnenlichts in Beziehung auf den Wasserstoff, wie das Chlor. mit dem Unterschiede jedoch, daß die Wirkungen nicht so stark sind. Das Jod wirkt am wenigsten kräftig; da man das Fluor noch nicht hat isoliren können, so konnte man auch seine Wirkung nicht untersuchen.

Brom und ölbildendes Gas (C^8H^8). Wirkung von dem nämlichen Range, wie mit dem Chlore.

Jod und Sumpfluft (C^4H^8). Keine Wirkung.

Jod und ölbildendes Gas (C^8H^8). Schwache Wirkung: es bildet sich ein Produkt, das dem holländischen Liköre ähnlich ist, und entweder durch die Wärme oder von selbst leicht zersetzt wird.

Das Chlor und das Benzin ($C^{24}H^{12}$). Im Dunkel keine Wirkung; bei dem zerstreuten Lichte langsame Wirkung; bei dem Sonnenlichte lebhaftere Wirkung. Bildung der Zusammensetzung $C^{24}H^{12}Cl^{12}$, das heißt $C^{24}H^6Cl^6 + Cl^6H^6$.

Das Chlor und Naphtalin ($C^{10}H^4$). Im Dunkeln findet wahrscheinlich eine Wirkung Statt; bei dem zerstreuten Lichte wie in der Sonne lebhafte Wirkung, reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung einer Reihe von Produkten, die sich von dem Naphtalin durch Substitution ableiten.

Verschiedene gekohlte, liquide und flüchtige Wasserstoffe. Alle diese Körper erleiden von Seite des Chlors eine Wirkung, welche der des Naphtalins ähnlich ist.

Das Chlor und die Essigsäure ($C^8H^6O^3 + H^2O$). Im Dunkeln keine Wirkung; bei dem Sonnenlichte sehr lebhafte Wirkung und Bildung eines Pro-

dukts, das $C^8Cl^6O^3 + H^2O$ anzeigt, und das man Chloressig nannte.

Chlor und Wasser. Im Dunkeln keine Wirkung; bei dem zerstreuten Lichte eine langsame Wirkung; bei dem Sonnenlichte eine raschere Wirkung; in den beiden Fällen wird das Wasser zum Theile zersetzt; es bildet sich Salz- und Chlorsäure und Sauerstoff wird frei.

Chlor und Schwefeläther ($C^8H^{10}O$ oder $C^8H^8 + H^2O$). Im Dunkeln ist die Wirkung nicht untersucht worden; bei dem zerstreuten Lichte ist die Wirkung sehr lebhaft, es findet Erhöhung der Temperatur und Bildung eines Produktes Statt, welches durch das Chlor nicht verändert wird, wenn auch die Wirkung noch so lang dauert, und dessen Zusammensetzung $C^8H^6OCl^4$ ist.

Vier Atome Wasserstoff sind demnach durch vier Atome Chlor ersetzt worden. Bei dem gewöhnlichen Sonnenlichte kräftige Wirkung und Bildung eines Produkts, dessen Zusammensetzung $C^8Cl^{10}O$ ist: aller Wasserstoff wird durch Chlor ersetzt. Aber das Chlor und der Aether erzeugen bei einem starken Sonnen die Zusammensetzung C^8Cl^{12}, bei welcher nicht bloß aller Wasserstoff, sondern sogar auch aller Sauerstoff durch Chlor ersetzt werden.

Alkohol und Chlor. Langsame Reaktion bei dem zerstreuten Lichte, die aber in der Sonne sehr lebhaft wird. Es bilden sich Produkte, die bis jetzt noch nicht untersucht worden sind.

Läßt man Chlorblasen in Alkohol gehen, der mit Chlor gesättigt und in einer der Sonne ausgesetzten Flasche enthalten ist, so findet bei jeder Chlorblase, die aus der Röhre kommt, ein Verpuffen, Bildung von Salzsäure und ein Kohlensatz Statt.

Chlor und Cyanwasserstoffsäure. Reaktion unter dem Einflusse der Sonne, Erzeugung von Salzsäure und Chlorcyan.

Alkohol und Metallchlorüre. Die Chlorüre, welche zersetzt werden können, sind diejenigen, welche in einen geringeren Zustand von Chlorürung übergehen können, indem sie einen Theil ihres Chlors verlieren; das Eisensuperchlorür ist in diesem Falle; in Alkohol aufgelöst und den Sonnenstrahlen ausgesetzt, läßt es Eisenoxyd fallen; der Alkohol entfärbt sich und es bildet sich Aether. Das Eisensuperchlorür wirkt gleichfalls auf den Aether unter dem Einflusse des Sonnenlichtes.

Gaïakharz. Seine Färbung ist sehr merkwürdig zu untersuchen; wenn man ein Blatt Papier mit einer Lösung von diesem Harze in Alkohol tränkt, so erscheint es im Dunkeln gelblich, es verändert seine Farbe an dem Lichte, wird grün, bläulich grün, sodann blau. Wollaston hat gefunden, daß die brechbarsten Strahlen die geeignetsten sind, ihm die bläuliche Farbe zu geben, während die am wenigsten brechbaren die tauglichsten sind, ihm die ursprüngliche gelbliche Farbe wieder zu verleihen, eine Farbe, welche ihm die Wärme gleichfalls wieder gibt.

Biot hat das Studium dieses Phänomens vereinfacht. Nach ihm rühren die Erscheinungen von einer optischen Täuschung her. Der eines Eindrucks fähige Stoff besteht aus zwei ganz verschiedenen Substanzen: die eine, gelblich roth, im Wasser und Alkohol löslich, wird durch das Licht nicht verändert; die andere, bloß im Alkohol löslich, ist beinahe farblos und geht unter dem Einflusse der chemischen Strahlen schnell ins Blaue über. Man trennt diese beiden Substanzen durch die Wärme auf folgende Weise: man läßt das Holz oder das Harz zuerst in Wasser kochen, um den gelben Soff wegzuschaffen, sodann im Alkohol, um den eindrucksfähigen Stoff zu erhalten. Wir werden auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen, wenn wir von den eindrucksfähigen Papieren sprechen; unterdessen läßt sich leicht beweisen, daß die weiter oben

erwähnte Erscheinung von der Oxydirung des Gaïak-harzes herrühre; denn alle oxydirende Körper, wie Chlor, Brom u. s. w. geben demselben unter dem Einflusse des Lichtes diese Farbe; dieses zweite Agens bringt also die Verbindung einer in dem Harze enthaltenen Substanz mit dem Sauerstoffe der Luft hervor, eine Verbindung, welche Pelletier's und Deville's Gaïaksäure ist.

Dritte Serie. Körper oder Verbindungen, die unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen zum Theile oder ganz aufgehoben werden.

Silbersalze. Die Wirkung des Lichts auf diese Salze ist sehr lebhaft, und die Veränderungen, welche sie erleiden, sind besondes an den neutralen Salzen, welche schnell schwarz werden, leicht zu erkennen.

Chlorsilber ($AgCl^2$). Es ist glänzend weiß; aber die anhaltende Wirkung des Sonnen- oder des zerstreuten Lichtes nimmt ihm einen Theil des Chlors, so daß nach Verfluß einiger Zeit nur noch eine Zusammensetzung übrig bleibt, von welcher man glaubt, daß sie zur Formel $AgCl$ habe, und welche fahlschwarz aussieht. Was man auch zu Erklärung dieser Reaktion gethan hat, so weiß man doch nicht, ob es ein einfaches Chlorür oder eine Mischung von metallischem Silber und dem Chlorür $AgCl^2$ ist. Indessen möchte man doch geneigt sein, die Formel $AgCl$ anzunehmen, seitdem es gelungen ist, dieses Salz durch die Behandlung des metallischen Silbers mit zweifach Chlorkupfer zu erhalten, das ihm einen Theil seines Chlors abtritt, um sich selbst in ein einfaches Chlorür zu verwandeln.

Wohler sprach eine ähnliche Ansicht aus und erhielt das nämliche Resultat, als er das honigsteinsaure Silber bei 100° der Wirkung des reinen Wasserstoffgases aussetzte; während dieser Reaktion ändert

dieses Salz seine Farbe, wird schwarz und in dem Wasser, welches es dunkelröthlich gelb färbt, löslich. Es tritt also Bildung von Wasser und ein Niederschlag von Silber ein, und die Auflösung wird sauer; das Salz verliert einen Theil seines Gewichts, das der Hälfte des Sauerstoffs von dem Silberoxyde entspricht: dieses Resultat zeigt die Bildung eines Silberoxyduls Ag^2O an. Das Kali schlägt ein schwarzes Pulver nieder, das von Wohler für ein Silberoxydul gehalten wird, welches aber doch eine Mischung von Silberoxyd und metallischem Silber sein könnte. Die Salzsäure schlägt eine braune dem Oxydule entsprechende Materie nieder, die man für ein einfaches Chlorür gehalten hat, obgleich man sie auch für eine Mischung von Chlorür und Silber halten kann. Da man auf der andern Seite wie bei der Reaktion des Ammoniaks auf die bei dem Lichte gebildete Zusammensetzung metallisches Silber in dem Zustande einer sehr großen Zertheilung und Chlorsilber enthält, das sich auflöst, so glaubten einige Chemiker daraus den Schluß machen zu müssen, daß das Licht das Chlorsilber nicht in ein einfaches Chlorür verwandle; wahrscheinlich ist es aber, daß die Bildung dieses einfachen Chlorürs stattfindet. Das weiße Chlorsilber ist in den alkalinischen Chlorüren, so wie in den unterschwefligsauren Natron, das eine größere Menge davon auflöst, löslich; eine Eigenschaft, die man in der Photographie benützt. Das einfache Chlorür erfährt von Seite dieser Zusammensetzungen die nämliche Wirkung, wie mit dem Ammoniak, es findet Präcipitirung von metallischem Silber und Auflösung von weißem Chlorür Statt.

Bromsilber ($AgBr^2$). Dieses, auf dem Wege der doppelten Zersetzung zubereitete Salz verhält sich an dem Lichte, wie das Chlorür, nur ist die Wirkung schneller. Die Färbung ist grünlich schwarz.

Jodsilber. Dieses Salz, welches man durch

doppelte Zersetzung erhält, ist gelblich, an dem Lichte nicht sehr eindrucksfähig; aber mit dem salpetersauren Silber vermischt wird es dasselbe in einem sehr hohen Grade. Man hat in diesem Falle ein Beispiel von zwei Substanzen, die, an und für sich keines starken Eindrucks fähig, diesen alsdann erlangen, wenn sie nicht chemisch auf einander wirken. Talbot bediente sich der Mischung dieser beiden Salze mit großem Vortheile.

Wenn auf das durch doppelte Zersetzung zubereitete Jodür das Licht keinen starken Einfluß äußert, so ist dies doch nicht mehr der Fall mit dem Jodüre, das mit dem Joddampfe auf einer Silberplatte gebildet wird; dieses Jodsilber ist in einem alkalinischen Jodüre löslich. Die dem Lichte ausgesetzte Platte färbt sich schnell, und bringt eine Zusammensetzung hervor, die dem einfachen Chlorür und Bromür ähnlich ist; dies ist die in die Sinne fallende Substanz, welche Daguerre entdeckte und welche ihm dazu diente, seine herrlichen Zeichnungen zu machen.

Die Analogie zwischen diesen drei Zusammensetzungen, Chlor-, Brom- und Jodsilber wird fast in allen Wirkungen des Lichtes auf dieselben und in denen der chemischen Reagentien wieder gefunden.

Auf diese Weise bewirken fast alle Körper, welche das Jod- Brom- oder Chlorsilber auflösen, die Zersetzung der einfachen Jodüre u. s. w., indem sie ein sehr zertheiltes metallisches Silber und ein zweifaches Jodür, zweifaches Bromür u. s. w. das sich auflöst hervorbringen. Das Auflösungsmittel aber, welches diese Zersetzung am meisten erleichtert, ist eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron.

Jodkalium oder Natrium und metallisches Silber. Wenn man frisch präcipitirtes metallisches Silber mit einer sehr concentrirten Lösung von alkalinischem Jodür digeriren läßt, so findet eine doppelte Zersetzung Statt; es bildet sich Jod-

silber und das Kali wird frei. Bei einer schwachen Lösung ist die Wirkung sehr langsam; sie wird aber durch das Licht beschleunigt.

Man hat gesehen, daß die Wirkung des Lichtes auf das Chlor-, Brom- und Jodsilber dasselbe zur Hälfte reduzirt. Was die Sauerstoffsäuren anbetrifft, so werden sie ganz zersetzt, und man erhält metallisches Silber; die Reduktion wird durch das Dasein organischer Stoffe beschleunigt. Die Kohle übt ein Reduktionsvermögen auf das salpetersaure Silber unter dem Einflusse des Lichtes aus, und im Allgemeinen wird das Silberoxyd gleichfalls zersetzt.

Goldsalze. Das Licht unterwirft sie der nämlichen Wirkungsweise wie die Silbersalze, d. h. sie werden reduzirt. Als Beispiele führen wir das Chlorgold und das Goldoxyd an; da aber die Reaktionen nicht sehr schnell sind, so werden diese Salze in der Photographie nicht angewandt.

Platinsalze. Einige werden an dem Lichte zersetzt und es findet auch eine Reduktion Statt. Da diese Zersetzung langsam ist, so wendet man sie nicht zu Bereitung der empfindlichen Papiere an. Wir erwähnen auch noch der Reaktion des Kalkwassers auf das Chlorplatin; das Platin wird reduzirt und es bildet sich Chlorkalcium.

Quecksilbersalze. Im Allgemeinen werden sie nicht reduzirt, so lange sie dem Lichte ausgesetzt bleiben. Indessen ändern das Oxydul und das einfache Chlorür ihre Farbe. Diese Erscheinung ist noch nicht untersucht worden.

Bleisalze. Einige, welche den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden, ändern die Farbe; so erleidet das schöne Gelb des Jodbleis eine merkliche Veränderung sowie das flohfarbige Bleisuperoxyd, wie Davy es bemerkt hatte; diese Veränderung ist aber nicht in allen Theilen des Spektrums dieselbe.

Eisensalze. In seiner Reaktion auf die Me-

tallsalze bewirkt das Licht ihre Reduktion und wirkt mit um so größerer Energie, je elektronegativer die Salze sind. Das Berlinerblau verliert in dem leeren Raume Cyan und bleicht, wie dies Chevreul beobachtete; an der Luft nimmt es wieder Sauerstoff an und wird blau. In dem ersten Falle ist also eine wirkliche Reduktion bewerkstelligt worden.

Chromsäure. Diese Säure wirkt unter dem Einflusse des Lichts, so wie unter dem der Wärme sehr schwach oxydirend auf eine große Anzahl von Pflanzen; wenn die Sonnenstrahlen wirken, so geschieht dies durch eine Wirkung sui generis und nicht durch die Wärme, welche sie begleitet. In diesem Falle tritt die Chromsäure einen Theil ihres Sauerstoffs an die organische Substanz ab und geht in den Zustand eines Chromoxyds über.

Chromsäure und Alkohol. Wenn diese Säure im Alkohol aufgelöst, sodann dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so zersetzt sie diesen letztern; es schlägt sich bald nachher eine bräunliche Materie nieder, welche Chromhydrat ist und bei einer hohen Temperatur grün wird. Der Alkohol erzeugt bei seiner Zersetzung Aether und andere Zusammensetzungen, welche noch nicht untersucht wurden.

Bei ihrer Wirkung auf das Stärkemehl, Gummi, Zucker und andere organische Stoffe, verwandelt sich die nämliche Säure in Chromhydrat unter Bildung anderer Zusammensetzungen. Um ein Beispiel davon zu haben, darf man nur Stärkemehl mit einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali anfeuchten, die Mischung trocknen lassen und sie trocken der Wirkung des Lichtes aussetzen; man sieht alsdann, wie sich die Oberfläche in Folge der Zersetzung der überschüssigen Chromsäure in dem zweifach chromsauren Kali, indem ihm sein Sauerstoff von der organischen Materie entzogen wird, dunkelbraun färbt.

Einfaches Chloroxyd ClO und chlorige

Säure ClO^3. Beide Körper erleiden eine zersetzende Wirkung von Seite des Sonnenlichts. Nach Suckow aus Jena findet die Zersetzung des ersten vorzugsweise durch das Morgenlicht Statt, während das Umgekehrte bei dem ersten eintritt.

Salpetersäure (N^2O^5). Diese Säure wird in Sauerstoff und salpetrige Säure zersetzt.

Phosphorwasserstoff. Von selbst an der Luft entzündlich, schlägt dieses Gas unter dem Einflusse des Sonnenlichtes Phosphor nieder und verwandelt sich in gephosphortes Wasserstoffgas, das nicht mehr entzündlich ist.

Man hat bemerkt, daß die meisten Pflanzenfarben und besonders die so reichen Färbungen der Blüthen durch das Licht zerstört werden. Wir erwähnen hier bloß diese allgemeine Eigenschaft und werden wieder darauf zurückkommen, wenn wir von der Wirkung des Spektrums und von der Wirkung des Lichts auf die Pflanzen sprechen werden.

Empfindliche Papiere.

Wir haben in dem vorhergehenden Abschnitte die verschiedenen Substanzen angegeben, welche unter dem Einflusse des Lichtes ihren chemischen Zustand verändern. Wir erkennen meistentheils diese Reaktionen an den Veränderungen der Farbe oder an den hervorgebrachten elektrischen Erscheinungen, wie wir später sehen werden.

Wir wollen jetzt sehen, welche Zubereitung man den Substanzen geben müsse, um sie zu Entdeckung und Analysirung der Sonnenstrahlungen gebrauchen zu können.

Im Allgemeinen breitet man im tiefen Dunkel diese Substanzen in sehr dünnen Schichten auf vollkommen weißem Papiere entweder unmittelbar oder so aus, daß man diese Substanzen auf dem Papiere

selbst durch doppelte Zersetzung bildet. Diese so zubereitetete Papiere werden empfindliche oder für den Einfluß der Sonnenstrahlen empfängliche Papiere genannt.

Wir unterscheiden zwei Arten Papiere, negative Papiere und positive. Die negativen Papiere sind diejenigen, welche von dem Lichte einen solchen Eindruck erhalten, daß die hellsten Theile auf dem Papiere die dunkelsten sind und vice versa. Die positiven Papiere sind diejenigen, bei welchen die von dem Lichte erhellteften Theile die hellsten sind. Man kann aber mit einem negativen Papiere ein positives erhalten, wenn man jenes wie einen Kupferstich mit Hülfe eines ähnlichen negativen Papiers kopirt.

Die Papiere, welche man am häufigsten anwendet, werden mit Silbersalzen gemacht. Das einfachste wird so gemacht, daß man mit dem Nitrat ein Blatt Papier bestreicht. Das Papier wird schwarz, wenn es den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird; das Silber wird reduzirt. Dieses Papier ist nicht sehr empfindlich. Die empfindlichsten sind die, welche aus Chlorüren und Bromüren gemacht werden; sie geben Schatten für Helle, und umgekehrt, d. h. es sind negative Papiere. Man bereitet diese Papiere durch doppelte Zersetzungen. Was das Chlorür oder Bromür anbetrifft so trägt man hintereinander eine Schichte eines alkalinischen Chlorürs und eine andere von salpetersaurem Silber oder von einem alkalinischen Bromür und salpetersaurem Silber auf. Dieses letztere Papier ist bei photographischen Versuchen sehr empfindlich. Es ist empfindlicher, wenn es einen leichten Ueberschuß von salpetersaurem Silber hat und man mehrere Schichten von salzsaurem Aether und Nitrat hintereinander darauf bringt. Da Herschel gezeigt hatte, daß das Vorkommen organischer Stoffe die Schnelligkeit der Zersetzung vermehre, so breitet man

vor seiner Zubereitung auf dem Papiere eine Emulsion einer organischen Materie aus.

Das alkalinische essigsaure Salz ist sehr empfindlich, nicht so sehr aber wie das Bromür. Wenn man vor dem Bromkalium und dem Silbernitrate eine Schichte essigsauren Bleies anbringt, so bildet sich eine Mischung von Bromür und essigsaurem Silber, die empfindlicher, als das Bromür allein ist.

Wenn alle diese Papiere in die Camera obscura gebracht werden, so geben sie verkehrte Zeichnungen und sind negativ. Einmal am Lichte nehmen sie überall einen Eindruck an.

Man kann ein Papier machen, das positive Bilder gibt. Das Verfahren besteht darin, an dem Sonnen- oder dem zerstreuten Lichte einem mit Silbernitrate zubereiteten Papiere einen Eindruck zu geben; ist es einmal geschwärzt, so breitet man eine schwache Schichte von Jodkalium über dasselbe aus. Im Dunkeln zeigt sich keine Erscheinung. Im Brennpunkt der Camera obscura entfärben sich die erhellten Theile und man erhält auf diese Weise ein direktes Bild. Ist die Schichte des alkalinischen Jodürs stark, so läßt sich die Wirkung im Dunkeln, wie im Schatten wahrnehmen. Diese Wirkung ist die nämliche, wie die, welche von dem Jodkalium auf metallisches Silber herrührt; es findet Bildung von Jodsilber und Kali Statt.

Sind einmal die Eindrücke gemacht, so muß man die Papiere unthätig machen. Zu diesem Ende wendet man mehrere Verfahren an: 1) die Substanzen, welche das Chlor- und Bromsilber auflösen und welche das eindrucksfähige Salz überall, wo es nicht verändert ist, wegnehmen, während an den Stellen, wo die Färbung Statt gefunden hat, das basische Chlorür, oder Bromür in metallisches Silber, welches bleibt und in Chlorür oder Bromür, das sich auflöst, zersetzt werden; 2) das Ammoniak, das

unterschwefligsaure Natron, das Kochsalz und das Jodkalium, dieses letztere nicht sehr concentrirt, denn es würde in Folge des Vorkommens des metallischen Silbers zersetzt werden; das beste ist das unterschwefligsaure Natron. Herschel räth die Anwendung des blausauren Kali. Da aber die Zeichnungen, wenn sie fixirt sind, sich mit der Zeit verwischen können, so gibt er an, das Bild mit dem zweifachen Chlorquecksilber, sodann mit Wasser zu fixiren; es wird nicht bloß das Papier unempfindlich, sondern die ganze Zeichnung wird auch weiß; wenn man nach Verlauf einer gewissen Zeit das Papier in unterschwefliger Säure wascht, so kommt, obgleich es noch unempfindlich bleibt, die Zeichnung eben so stark wieder auf das Papier wie früher. Folgendes geht dabei vor: das zweifache Chlorquecksicklber löst das Brom- oder Chlorsilber auf, indem es das einfache Chlorsilber antrifft, tritt es ihm einen Theil seines Chlores ab; dieses einfache Chlorür wird zweifach Chlorür und löst sich auf und es fixirt sich in diesem Augenblicke einfaches, weißes unlösliches Chlorquecksilber; indem die unterschweflige Säure auf das Papier wirkt, so zersetzt sie das einfache Chlorür in zweifaches und in metallisches Quecksilber und die Zeichnung wird schwarz. Man kann diese Veränderungen mehreremale hervorbringen. Um die Richtigkeit dieser Erklärung zu zeigen, bringt man die Erscheinung dadurch wieder hervor, daß man ein Blatt Papier mit zweifach Chlorquecksilber tränkt und einige Züge mit einer leichten Lösung von einfach Chlorzinn, das nach Chlor sehr begierig ist, darauf macht; dieses Salz bemächtigt sich eines Theils des Chlors von dem zweifachen Chlorür, das einfaches Salz wird; es entsteht daraus eine schwache Schichte von einfachem Chlorür auf der Oberfläche des Papiers.

Daguerre nahm statt des empfindlichen Papiers

eine Metallplatte, deren Veränderung ihrer Oberfläche eine eindrucksfähige Schichte hervorbringen kann. Zu diesem Ende brachte er eine leichte Schichte Jod auf eine Silberplatte oder eine mit Silber plattirte Platte, woraus unmittelbar Jodsilber entsteht, welches für das Licht äußerst eindrucksfähig ist. Wird das Jodür zersetzt, wenn die Platte dem Quecksilberdampfe ausgesetzt wird, so verdichten die getroffenen Theile die Quecksilberdämpfe, während die andern sich nicht mit diesem Metalle verbinden. Bringt man die Platte in unterschwefligsaures Natron, so bleibt nur noch ein schwarzes basisches Jodür an der Stelle der Theile, welche von dem Lichte nicht getroffen wurden. Unsere Absicht geht nicht dahin, das Jedermann bekannte Verfahren Daguerre's zu beschreiben, wir wollten es bloß erwähnen, um die Art und Weise kennen zu lehren, das Jodsilber für das Licht empfindlich zu machen. Bleibt die Platte lang dem Lichte ausgesetzt, so hat man nicht nöthig, sie in den Quecksilberdampf zu bringen, um ein Bild zu bekommen, denn es erzeugt sich von selbst durch die Zersetzung des Jodürs, aber es ist negativ.

Man hat auch Jodsilber auf Papier gemacht, indem man auf dasselbe eine Schichte metallischen Silbers auf eine beliebige Weise brachte und sie sodann dem Joddampf aussetzte; es ist aber immer ein Jodür, das einen Eindruck erhalten hat, daher verweilen wir uns nicht bei seiner Zubereitung.

Als eines sehr starken eindrucksfähigen, empfindlichen Papieres führen wir das an, welches Talbot Kalotyp nannte. Seine Zubereitung und die Reaktion, auf welche sich sein Gebrauch gründet, ist folgende:

Wenn man auf ein Blatt Papier eine Schichte neutralen Jodsilbers ausbreitet, das man durch die doppelte Zersetzung des Silbernitrats und eines alkalinischen Jodürs erhält, so wird dieses Papier nicht

sehr empfindlich sein, taucht man es aber sodann in eine schwache Lösung von Silbernitrat, so wird es eindrucksfähiger; auf diese Weise in einem vollkommen dunkeln Zimmer zubereitet, wird, wenn man einen Theil desselben eine sehr kurze Zeit lang, die nicht hinreichend ist, um es zu schwärzen, dem Lichte aussetzt und es sodann in eine wässerige Auflösung von Galläpfelsäure taucht, und sodann erwärmt, der Theil, welcher der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt war, plötzlich sehr schwarz werden, während der andere seine Farbe behält. Auf diese Weise wirkt die Galläpfelsäure, welche ein schwach desoxydirendes Agens ist, unter dem Einflusse der Wärme nur auf das Jodsilber, das einen anfänglichen Eindruck erhalten hat. Dieses Papier ist auch negativ. Uebrigens kann man, wie wir es anführen werden, wenn wir von der Wirkung des Sonnenspektrums auf verschiedene Substanzen sprechen, Papiere anwenden, die mit verschiedenen Silbersalzen zubereitet werden.

Ein leicht zu bereitendes Papier ist das, dessen Wirkung auf der Wirkung der Chromsäure auf die Pflanzenstoffe beruht. Sie kann zu gleicher Zeit ein negatives und ein positives Papier hervorbringen. Anstatt der Chromsäure nimmt man zweifach chromsaures Kali, das überschüssige Chromsäure enthält; man taucht ein mit Stärkemehl zubereitetes Blatt Papier in dieses zweifache Chromat und läßt es trocknen. Setzt man es dem Lichte aus, so ist die Wirkung der Chromsäure auf die organischen Stoffe und auf das Stärkemehl so, daß sich Chromoxyd bildet, das dem Papiere eine gelbe Holzfarbe gibt. Taucht man aber diese Papiere in eine schwache, alkoholische Jodlösung, so färbt das Jod das Stärkemehl an den Theilen blau, die dem Lichte nicht ausgesetzt waren, und man hat alsdann ein positives Papier.

Man kann mit Goldsalzen empfindliche Papiere

machen. Wenn man mit einer leichten Schichte von einer in Wasser gemachten Lösung von Chlorgold Papier überstreicht, so färbt es sich, der Sonne ausgesetzt, schnell violett. Scheele machte in dieser Beziehung eine wichtige Bemerkung, wenn man nämlich einen Theil davon dem Lichte so aussetzt, daß eine anfängliche Färbung entsteht, und man es wieder in das Dunkel bringt, so fährt derjenige Theil, der sich zu färben anfing, ganz allein fort, schwarz zu werden, und geht durch alle Phasen der Färbung, die er durchlaufen hätte, wenn er der Wirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt geblieben wäre.

Herschel gab auch noch die Zubereitung einer großen Anzahl empfindlicher Papiere an, indem er besonders die Säfte verschiedener Pflanzen anwandte; da man aber die Wirkung des Spektrums auf jede dieser Substanzen untersuchen muß, so werden wir später darauf zurückkommen. Unser Zweck geht allein dahin, die empfindlichen Papiere zu beschreiben, die zu experimentalen Forschungen und nicht zu ihren Anwendungen dienen.

Von dem chemischen Spektrum.

Bis jetzt ist bei den chemischen Veränderungen, welche die Substanzen von Seite des Lichts erleiden, nur von dem Einflusse des Lichts die Rede gewesen, ohne Rücksicht auf die verschiedenen Strahlungen zu nehmen, welche in demselben enthalten sind. Wenn man darauf Rücksicht nehmen will, so muß man nach der Reihe an diesen verschiedenen Substanzen die Wirkung der Strahlen von verschiedener Brechbarkeit, d. h. die Wirkung des Sonnenspektrums untersuchen, das man durch die Brechung eines Strahlenbüschels durch Prismen von verschiedener Natur erhält. Wir wollen eine gedrängte Darstellung der Resultate ge-

ben, zu welchen man bei Betreibung dieses Studiums gelangte.

Der Körper, an welchem man zum ersten Male die Wirkung des Spektrums untersuchte, ist der nämliche, mit dessen Hülfe man den Einfluß des Lichtes, als eines chemischen Agens, entdeckte: es ist das Chlorsilber. Scheele fand zuerst, daß diese Verbindung in den violetten Strahlen stärker schwarz werde, als in den andern. Später fanden Ritter und Wollaston, jeder für sich, daß die Schwärzung sich nicht bloß durch den Raum erstrecke, der von dem Violetten eingenommen wurde, sondern sogar auch in einem gleichen Grade und ungefähr in gleicher Weite über das sichtbare Spektrum hinaus. Nach diesen Versuchen, welche übrigens von Beckmann wiederholt wurden, behauptete Wollaston zuerst, daß diese Erscheinungen, so wie andere, die gewöhnlich dem Lichte zugeschrieben werden, wirklich von keinem der durch das Sehorgan wahrnehmbaren Strahlen, sondern von andern unsichtbaren Strahlen herrühren, welche jene begleiten und brechbarer sind. Nun hat man ihnen den Namen chemischer Strahlen gegeben, den wir beibehalten wollen, ohne für den Augenblick eine theoretische Ansicht über die Natur dieser Strahlen aussprechen zu wollen.

Wenn Chlor-, Brom- oder Jodsilber, das in einer vollkommen dunklen Kammer zubereitet wurde, in das Spektrum gebracht wird, so erleidet es in dem violetten Theile des Spektrums einen Eindruck, mag auch im Allgemeinen die Natur des Prisma sein, welche sie will, und die Wirkung erstreckt sich nicht über das Blaue gegen das Rothe hinaus. Man kannte ehemals nur diese einzige Reaktion. Zwar glaubte Herschel eine Wirkung über das Rothe hinaus zu bemerken, welche das Dasein von Strahlen zu beweisen schien, die nach entgegengesetzter Richtung mit den vorhergehenden wirken; er fand aber später,

daß diese Wirkung von dem Trocknen des Papiers durch die Wärmestrahlen herrühre, die sich in größerer Anzahl in diesem Theile des Spektrums befinden. Dies war der Stand unserer Kenntnisse in Beziehung auf den Einfluß der verschiedenen Theile des Sonnenstrahlens auf Silbersalze, als E. Becquerel die Untersuchung der Wirkung des Sonnenspektrums auf eben diese Salze wieder vornahm. Bei der ersten Arbeit gelangte er zu den nachfolgenden Resultaten, welche zeigen, daß in Beziehung auf die Silbersalze das chemische Agens, welches das Licht begleitet, wenigstens aus zwei Ordnungen verschiedener Strahlen bestehe. Die Thatsachen, welche diese Unterscheidung begründen, sind folgende.

Er operirte hauptsächlich mit Papier aus Bromsilber, das, wie man weiß, so zubereitet wird, daß man auf ein Blatt Papier nacheinander eine Schichte von einer Auflösung von Bromkalium sodann von Silbernitrat bringt und nach der Auftragung einer jeden Schichte trocknen läßt. Dieses Papier hat den Vorzug, daß es empfindlicher ist, als das aus Chlorsilber gemachte.

Wenn man nun, nachdem man eines dieser Papiere in einer vollständigen Dunkelheit zubereitet hat, unmittelbar auf seine Oberfläche das Sonnenspektrum fallen läßt, das von dem Durchgange eines Lichtbüschels durch ein Prisma von gewöhnlichem Glase herrührt und man dieses Papier nach Verlauf einiger Minuten untersucht, so sieht man, daß es in den blauen, indigo, violetten Strahlen und darüber hinaus gefärbt ist, wenn man ihm aber, bevor man es in das Spektrum bringt, in dem zerstreuten Lichte einen schwachen Eindruck geben läßt, so verhält es sich nicht mehr so und die Färbung findet nicht bloß in den brechbarsten Strahlen, sondern auch in den am wenigsten brechbaren Theile des Spektrums, sogar im Rothen Statt. Diese Färbung des Papiers

in den orangegelben und grünen Strahlen, rührt, wie man nachher sehen wird, von der Wirkung von Strahlen her, welche nicht auf die gleiche Weise wie die bereits untersuchten chemischen Strahlen wirken.

Anstatt eines empfindlichen Papiers, das keinen Eindruck erlitten hatte, experimentirte er mit einem mit Bromsilber überzogenen Papiere, dessen Oberfläche mit sehr schmalen Streifen bedeckt war, die abwechselnd einen Eindruck erlitten hatten und nicht. Man erhält diese Streifen leicht dadurch, daß man einige Sekunden lang dem zerstreuten Lichte unter einer ausgeschnitten Pappe ein Blatt frisch zubereiteten empfindlichen Papiers aussetzte, man richtet es aber so ein, daß die Färbung der letzten Streifen kaum merklich ist. Läßt man nun das Sonnenspektrum auf dieses Papier senkrecht auf diese Streifen fallen, so bemerkt man einige Zeit nachher folgende Resultate: der ganze Theil, welcher in den blauen, indigo, violetten Strahlen und darüber hinausliegt, wird, wie früher, geschwärzt, während sich in den orange, gelben, grünen Strahlen schwarze Streifen befinden, welche in dem Grünen eine Farbe haben, die beinahe der des Papiers in dem Violetten ähnlich ist. Dies sind die Streifen, welche schon einen Eindruck erlitten haben, während die, welche keinen erlitten hatten, vollständig weiß geblieben sind. Man sieht noch diese Streifen in dem Anfange des Blauen; sie hören aber bald auf, denn in diesen Strahlen erlangen die Streifen, welche ursprünglich keinen Eindruck erhalten hatten, schon bedeutend die nämliche Farbe, wie die ersteren.

Man kann, anstatt mit einem Papiere zu experimentiren, auf welchem man Streifen gemacht, wovon die einen einen Eindruck erhalten hatten, die andern nicht, ein Papier von Bromsilber nehmen, das man vorläufig unter einer Pappe mit sehr vielen kleinen Oeffnungen dem zerstreuten Lichte aber

bloß auf einige Sekunden ausgesetzt hat: bringt man dieses Papier in das Spektrum, so sieht man in den grünen, gelben orangefarbigen Strahlen schwarze Punkte, welche gerade die Punkte sind, die schon einen Eindruck erhalten haben und welche in dem oberen Theile des Spektrums schwarz zu werden fortfahren.

Diese Resultate, welche durch eine große Anzahl von Versuchen und durch die Wirkung der Schirme, mit denen wir uns sogleich beschäftigen wollen, bestätigt wurden, zeigen deutlich, daß das Licht, außer den gewöhnlichen chemischen Strahlen, welche auf die Silbersalze influiren und deren Wirkung sich von der Gränze des Grünen und Blauen bis über das Violette hinaus erstreckt, von andern Strahlen begleitet ist, welche die nämliche Umwandlung bewirken, die keine Wirkung anfangen, wohl aber die angefangene fortsetzen.

Um diese beiden Ordnungen von Strahlen zu unterscheiden, nannte E. Becquerel, die ersten Excitatoren, d. h. Strahlen, welche wegen ihrer Brechung von den blauen Strahlen an bis darüber hinaus liegen, und die andern Continuatoren, d. h. Strahlen, welche eine begonnene Wirkung fortsetzen.

Man kann, ohne das Dasein dieser beiden Strahlungen anzunehmen, die hervorgebrachte Wirkung auf eine in der Substanz vorgegangene chemische Wirkung beziehen und sagen, daß die Substanz, welche bereits einen Eindruck erlitten hat, für den Einfluß der Strahlen, von welchen sie vorher keinen Eindruck erhalten hatte, unempfindlich geworden sei.

Uebrigens kann man das, was wir so eben von dem Chlor- und Bromsilber gesagt haben, auf die andern Salze von diesem Metalle anwenden, welche sich im Allgemeinen beinahe auf dieselbe Weise in Beziehung auf das Strahlen verhalten, außer daß

sie mehr oder weniger empfindlich sind und daß sich die Wirkung der Strahlen in dem Spektrum bei verschiedenen Salzen nicht ganz auf dieselben Theile des Spektrums beschränkt.

Wenn man die Wirkung des Sonnenspektrums auf einer Platte untersucht, die mit Jodsilber überzogen ist, so ist man auf den ersten Anblick versucht zu glauben, daß es Strahlen gebe, welche auf verschiedene Weise auf diese Platte wirken, denn man sieht, daß der von dem Spektrum getroffene Raum mit verschiedenen Schattirungen gefärbt ist. Draper hatte behauptet, daß es eben so viele wirksame Strahlen gebe, als Schattirungen hervorgebracht werden; Herschel zeigte aber ganz deutlich, daß diese Schattirungen nur von den Farben dünner Lamellen herrühren, die den Newton'schen farbigen Ringen ähnlich sind und daß sie von den dünnen Schichten von Jodsilber und Quecksilber hervorgebracht werden, die sich auf der reflektirenden Oberfläche des metallischen Silbers befinden. Es wird also nur eine einzige Wirkung auf das Jodsilber von Seite des Lichts hervorgebracht (wenigstens kennen wir für jetzt keine andere) nämlich die Verwandlung des Jodürs in ein niederes Jodür. Dieses Salz verhält sich wie das Chlorür und Bromür, wenn man es auf Papier oder die Daguerre'schen Platten bringt. Nur wenn diese durch den Brom- oder Chlordampf empfindlicher gemacht sind, so geht die Wirkung der Excitatoren in dem Spektrum fast bis ins Grüne. Im Allgemeinen können alle Silbersalze, welche unter dem Einflusse des Lichtes schwarz werden, die beiden von uns angegebenen Arten von Strahlen zu erkennen geben. Das Talbot'sche Papier kann zu demselben Zwecke dienen.

E. Becquerel mußte zuerst erforschen, ob das Bild des chemischen Spektrums auf den verschiedenen eines Eindrucks fähigen Substanzen stetig sei oder ob

es wie das des Lichtspektrums von mehr oder minder deutlichen schwarzen Strichen unterbrochen werde. Seine Versuche haben ihn auf das merkwürdige Resultat geführt, daß das chemische Spektrum die nämlichen Striche wie das Lichtspektrum habe, indem er jedoch nur die gleich brechbaren Theile dieser beiden Strahlungen in Erwägung zog. Um diese wichtige Thatsache augenscheinlich zu machen, operirte er folgendermaßen:

Man nimmt einen Blindrahmen, der einen Rahmen aufnehmen kann, auf welchem man nach der Reihe ein empfindliches Papier aufspannt, oder auf welchen man eindrucksfähige Flächen legen kann. Man fängt auf der Oberfläche dieses Papiers oder dieser Substanzen, das durch Projektion erhaltene Spektrum so auf, daß sich die Striche des Lichtspektrums recht deutlich abbilden. Wenn man sich nach Daguerre'scher Art einer Platte jodirten Silbers bedient, sie eine oder zwei Minuten lang der Wirkung des durch Projektion entstandenen Spektrums aussetzt und sodann in den Quecksilberdampf bringt, so hat die Platte einen mehr oder minder starken Eindruck erhalten, und das Bild des Spektrums ist mit Strichen bedeckt. Wenn man dieses Spektrum abzeichnet und es auf dieselbe Skale wie das Sonnenspektrum bringt, so findet man, daß zwischen H und A die Striche in den beiden Spektren identisch dieselben und in den nämlichen Entfernungen sind. Nur sieht man in dem chemischen Spektrum bloß die dicken und mittleren Striche, da die feineren wegen der schwachen Intensität der chemischen Wirkung verschwunden sind. Aus dieser Aehnlichkeit der beiden Spektren der Striche kann man schließen, daß die Ursache, welche die Striche in dem Sonnenspektrum erzeugt, die nämliche ist, welche in der Hervorbringung des chemischen Spektrums wirkt. Fig. 2. Taf. VIII. stellt so genau als möglich das chemische Spektrum vor, das sich über das Lichtspek-

trum hinaus verlängert. Ueber H hinaus hat das chemische Spektrum eine unendliche Menge von Strichen, bis fast nach M sind sie noch die nämlichen, wie in dem Lichtspektrum, darüber hinaus aber werden die Lichtstrahlen immer schwächer und man kann sie nicht mehr vergleichen; es ist jedoch wahrscheinlich, daß, wenn diese letzteren sich darüber hinaus erstreckten, man die nämlichen Striche, wie die des chemischen Spektrums, das wir sogleich beschreiben wollen, erhalten würde.

Gleich anfangs sieht man nach den beiden Strichen H eine sehr große Anzahl von Strichen und unter diesen einen sehr breiten Strich J, der aus der Vereinigung einer sehr großen Menge kleinerer besteht. Nach diesem in M kommen vier Striche, die durch ihre Deutlichkeit merkwürdig sind, sie sind der Dicke nach gleich und haben fast gleiche Weite, der letzte allein steht etwas weiter ab. Diese vier Striche liegen bis an der Gränze Y der letzten violettgrauen Lichtstrahlen. Ueber diese Striche hinaus in N befinden sich vier andere Striche, welche stärker als die vorhergehenden und fast gleich untereinander sind, nur ist der vierte etwas breiter als die andern. In O sind zwei dicke Striche, welche dieselbe Entfernung zwischen sich haben, wie die zwei Striche H und wovon der erstere etwas stärker als der zweite ist; es kommen sodann andere, starke Striche, unter welchen man den sehr starken und sehr schwarzen Strich P bemerkt; nach diesem kommen andere kaum zu unterscheidende; P ist beinahe die Gränze, bis wohin sich die chemische Wirkung erstreckt. Es ist hier nur von den merkwürdigsten Strichen die Rede, welche recht deutlich gezeichnet werden können, um von denen unterschieden zu werden, welche sie umgeben. Kurz das chemische Spektrum, das mit den jodirten Platten erhalten und mit dem Chlor und dem Brom wahrnehmbar gemacht worden war, er-

streckt sich von Z bis nach X Fig. 2. Taf. VIII. Es umfaßt die Continuatoren, die von F nach X gehen. Wendet man bloß jodirte Platten an, so hat die Wirkung der Excitatoren, anstatt sich von Z nach F zu erstrecken, einerseits ihre Gränzen zwischen O und P und andererseits zwischen G und H. Begreiflich kann man mit Hülfe dieses Verfahrens durch Vergrößerung des Spektrum, wie wir es angegeben haben, als wir von dem phosphorischen Spektrum sprachen, wenn man die Striche und die respektiven Distanzen der Striche des chemischen Spektrums recht sorgfältig mißt, eine eben so große Genauigkeit erhalten, wie die ist, mit welcher Fraunhoffer die Striche des Lichtspektrums gemessen hat. E. Becquerel hat auch die empfindlichen Papiere angewandt, und folgende haben zu seinen Versuchen gedient: die Papiere von Brom-, von Chlorsilber oder irgend einem andern Silbersalze. Diese Papiere werden auf eine Schiefertafel gelegt, wenn man experimentiren will, so lange sie noch feucht sind, oder im entgegengesetzten Falle in den Rahmen gespannt; es versteht sich von selbst, daß dieser in den Brennpunkt der Linse gestellt werden müsse, damit sich das Sonnenspektrum durch Projektion recht deutlich abbilden könne. Man kann alsdann mit dem Auge die Bildung der Striche des chemischen Spektrums verfolgen? Die Zeit der Bildung hängt von den eindrucksfähigen Substanzen. Die hervorgebrachten Erscheinungen stehen im umgekehrten Verhältnisse zu den natürlichen Erscheinungen, d. h. die den chemischen Strahlen entsprechenden Theile bilden sich auf dem Papiere schwarz und die Striche weiß ab. Diese sind nicht so leicht zu unterscheiden, wie auf jodirten Platten, indessen bringt man es doch mit einer kleinen Aufmerksamkeit dahin. Bei diesen verschiedenen Salzen findet sich das Maximum der Wirkung in dem Spektrum nicht an dem nämlichen Platze und liegt immer zwischen G

und H; aus diesem Grunde erscheinen die Striche H immer zuerst. Fig. 3 Taf. VIII. stellt die Wirkung des Spektrums auf ein mit Bromsilber überzogenes Papier abgesehen von den Strichen vor.

Das chemische Spektrum ist nach den angewandten, eines Eindrucks fähigen Substanzen in der Länge verschieden; im Allgemeinen erstreckt es sich immer mehr oder weniger gegen Roth hin. Man hat ein Beispiel davon, wenn man die Wirkung des Jodkaliums auf ein mit einem Silbersalze zubereiteten Papiere beobachtet.

Man hat auch die Wirkung untersucht, welche das Licht in diesem Falle hervorbringt, eine Wirkung, welche complexe Erscheinungen hervorbrachte, die einer Analyse bedurften. Ein mit einem Silbersalze zubereitetes Papier wird im Allgemeinen schwarz, wenn man dasselbe dem Lichte aussetzt; wascht man es sodann in einer Lösung von einem alkalinischen Jodür, um es aufs Neue dem Lichte auszusetzen, so wird es weiß; in diesem Falle wird Kali frei und eine Bildung von Jodsilber tritt ein. Wenn man mit Papier operirt, das mit einer starken Lösung von essigsaurem Blei, von Bromkalium und von Silbernitrat zubereitet ist, so wird dieses Papier am Lichte schwarz; wenn man es aber alsdann mit einer schwachen Lösung von Jodkalium tränkt und es der Wirkung des Spektrums aussetzt, so wird es unmittelbar gegen das brechbarste Ende hin weiß, und diese Wirkung setzt sich sogar darüber hinaus fort; in einigen Fällen wird es selbst in den am wenigsten brechbaren Theilen noch schwärzer. Zu Erreichung des Zweckes muß die Lösung des alkalinischen Jodürs sehr verdünnt sein, denn die Wirkungen sind sehr verschieden, wenn sie mehr oder weniger concentrirt ist.

Ist die Lösung stark, so fängt das Papier in den am wenigsten brechbaren Strahlen an, weiß zu wer-

den; man findet zwischen dem weißen und dem dunklen Theile einen neutralen Raum; bei einer andern Jodürdosis nähert sich die neutrale Linie dem Roth; ist endlich die Jodürlösung hinreichend, so wird das Papier deutlich weiß gegen das Roth hin; bei einer sehr starken jodirten Lösung wird das Papier sogar im Dunkeln weiß.

Bei dieser Reaktion sind sehr complicirte Erscheinungen; denn nicht allein übt das Jokalium eine Wirkung auf das reduzirte Silbersalz aus, sondern auch das Licht wirkt auf das Silbersalz, das schon einen Eindruck erhalten hat, so wie man es für die Silbersalze aufgestellt hat. Ist also die Jodürschichte schwach, so kann es diese zweite Reaktion über die erste gewinnen und das Papier in dem am wenigsten brechbaren Theile des Spektrums schwärzen.

Um sich gegen diese Wirkung zu verwahren, muß man, wenn das Papier einmal einen Eindruck bekommen hat, dafür Sorge tragen, es mit dem gewöhnlichen Wasser zu waschen und sodann in eine ziemlich starke Lösung von Jodkalium zu tauchen, um nicht diese beiden Reaktionen zu bekommen. Die Erscheinung hängt auch von der Art und Weise ab, nach welcher anfänglich dem Papiere ein Eindruck gegeben wurde. Ist es stark geschwärzt worden, so erstreckt sich die Wirkung nicht über blau hinaus; ist es weniger, so erstreckt sie sich bis ins Rothe.

Fig. 4 Taf. VIII. stellt das Bild des Spektrums vor, das man durch Projektion auf einem Blatte Papier erhielt, das mit der weiter oben angegebenen Vorsicht zubereitet wurde, und indem man dem Papiere vor dem Versuche einen schwachen Eindruck gab, kann man einen Begriff von der Entfernung haben, wie weit sich die chemische Wirkung erstreckt. Mit diesem Papiere zeichnen sich alle weiter oben beschriebene Striche mit sehr großer Deutlichkeit ab.

Mit Hülfe der Talbot'schen Methode, nämlich

vermittelst der Wärme die Galläpfelsäure auf ein Papier wirken zu lassen, das mit Jodsilber überzogen ist, und das den Eindruck des Bildes, das man hervorbringen will, erhalten hat, bekommt man recht gute Resultate; da aber dieses Papier eine sehr große Empfindlichkeit hat, so muß die Wirkung so viel als möglich von kurzer Dauer sein, damit die Striche deutlich werden. Verfährt man so, so werden die Schatten durch Hellen und umgekehrt dargestellt.

Dies ist es, was wir in Betreff der Wirkung des Spektrums auf die Silbersalze zu sagen hatten. Wir wollen jetzt sehen, wie es sich in Beziehung auf andere eines Eindrucks fähige Substanzen verhalte, und setzen voraus, daß man immer mit einem Prisma von sehr reinem Flintglase operire.

Ein Blatt Papier, das man in zweifach chromsaures Kali tauchte, ändert schnell seine Farbe am Lichte, indem es trocknet, und wird aus blaßgelb dunkelholzbraun. Diese Färbung rührt von der Veränderung der Chromsäure in Chromoxyd durch die Wirkung der organischen Stoffe unter dem Einflusse des Lichtes her. Sie hat ihr Wirkungsmaximum in dem Spektrum an der Grenze des Grünen und des Blauen gegen den Strich F hin; man sieht in Fig. 6. Taf. VIII. das hervorgebrachte chemische Spektrum; die Wirkung scheint an der Gränze des Grünen über die Striche F und B hinaus augenblicklich einzuhalten. Auf der brechbarsten Seite des Spektrums wird sie stufenweise schwächer und in M ist die Färbung beinahe unmerklich. Verlängert man die Wirkung des Lichts, so bemerkt man immer das schwach weiß markirte Bild der nämlichen Striche. Taucht man das Blatt Papier in eine alkoholische Lösung von verdünntem Jod, so werden die hellen Stellen wegen der Reaktion des Jods auf das Stärkemehl des Papieres blau; die Striche werden alsdann sichtbarer.

Das mit dem Gaiakharze zubereitete Papier, das

am Lichte blau wird, gibt die nämlichen Striche, wie die andern empfindlichen Papiere, nur sind die Erscheinungen schwächer. Diese Färbung rührt von einer Oxydirung her, weil die oxydirenden Körper, das Chlor und das Brom diese Erscheinung hervorbringen. Um dieses Papier empfindlicher zu machen, taucht man es vorläufig in eine schwache Lösung von salpetersaurem Silber. In diesem Falle rühren die Resultate nicht von der Wirkung der Sonnenstrahlen auf das reine Gaiakharz her. Dieses Harz enthält nach Biot's Versuchen, und wie wir bereits gesagt haben, zwei Stoffe, wovon der eine im Wasser löslich ist und sich am Lichte nicht färbt, während der andere, im Alkohol lösliche eine blaue Farbe annimmt, wenn er seiner Wirkung unterworfen wird.

Nachdem man Papier mit einer alkoholischen Lösung des zu wiederholtenmalen in Wasser gekochten Gaiakharzes zubereitet und der Wirkung des Spektrums zwei bis drei Stunden lang ausgesetzt hatte, so zeigte sich die blaue Färbung jenseits der violetten Strahlen. Das Maximum fand sich zwischen M und N; die Striche waren schwach markirt (S. Fig. 6. bis). Man muß einen andern Versuch anstellen, um das früher Gesagte zu ergänzen.

Es gibt in dem Lichte, wie Wollaston zuerst bemerkte, Strahlen, welche das gebräunte Gaiakharz wieder auf seine ursprüngliche Farbe, die gelbliche, zurückbringen. Diese Strahlen liegen gegen den am wenigsten brechbaren Theil des Sonnenspektrums hin. Es handelte sich nun davon, zu sehen, was vorgehe, wenn man dieses Papier, das mit Harz zubereitet ist, welches durch eine Chlorauflösung in Wasser blau gefärbt wurde seiner Wikung unterwirft. Man bereitete Papier mit Gaiakharz. Am Ende einer Wirkung von einigen Stunden fand man auf diesem Papiere einen weißen Raum, der sich von Roth bis zum Violetten erstreckte (Fig. 7). Die hervorgebrachte

Wirkung rührt augenscheinlich von den Strahlen her, welche in entgegengesetzter Richtung mit den vorhergehenden wirken, indem ihr Maximum in F ist. Diese Resultate beweisen hinlänglich, daß die Striche des chemischen Spektrums die nämlichen, wie die des Lichtspektrums, aber wohl verstanden, in Beziehung auf die entsprechenden Räume sind. In Fig. 2 Taf. VIII. findet man die Striche mit ihrer gegenseitigen Entfernung abgebildet.

In einigen Fällen erstreckt sich die chemische Wirkung bis an das äußerste Roth; aber die Striche um A sind so verworren, daß es sehr schwer ist, sie zu zeichnen. So verhält es sich aber nicht über das Violette hinaus, denn die, obgleich sehr zahlreichen Striche sind sehr deutlich. Die so eben angegebene Experimentirweise gestattet es also, die Striche des Sonnenspektrums über den sichtbaren Theil hinaus, und dies bis auf eine Entfernung zu zeichnen, die der Hälfte der Länge des Lichtspektrums gleich ist. Die Resultate erhielt man mit einem Prisma von sehr reinem Flintglase; sie wären aber selbst dann noch die nämlichen geblieben, wenn man ein Prisma von einer andern Substanz genommen hätte. Wir werden sehen, daß es so sein mußte, wie es E. Becquerel angegeben hatte, welcher mit dem elektrochemischen Aktinometer bewies, daß die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen nicht sehr verschieden sei, wenn man statt eines Prisma aus Flintglas, ein Prisma von Wasser, von Steinsalz oder von Alaun nimmt.

Man hat die Wirkung des Spektrums auf andere Substanzen, so wie auf eine Mischung von Chlor und Wasserstoff gleichfalls untersucht. Die genauesten Versuche in dieser Beziehung sind von Berard angestellt worden, der sich eines Spektrums bediente, das dadurch fest gemacht wurde, daß es einen Büschel Lichtstrahlen in das dunkle Zimmer vermittelst eines Helioſtaten reflektirte. Er hatte im Dunklen mehrere

Flaschen hergerichtet, die mit einer Mischung der beiden Gase angefüllt waren, und an ihrem untern Theile in ein mit Chlor gesättigtes Wasser tauchten. Jede Farbe des Spektrums erhellte eine Flasche. Nach drei Stunden war die Verbindung in der ersten und der zweiten Flasche, die in den brechbarsten Theilen lagen, vollständig, zur Hälfte in der dritten und Null in den beiden andern. Zu gleicher Zeit erkannte er, daß die Verbindung schneller an den Gränzen, als außerhalb dem Blauen bewerkstelligt wurde. Wir wollen bemerken, daß Davy vor Berard auf die nämlichen Resultate gelangt war, welche später von Suckow in Jena bestätigt wurden.

Ein mit Chlorgold überzogenes Blatt Papier erhält nach Verlauf einer ziemlich langen Zeit einen Eindruck von E bis über H hinaus nach J, d. h. von dem Grünen bis über das Violette hinaus; dieser Eindruck ist langsam, weil das Salz nicht sehr empfindlich ist, man kann aber mit Benützung der von Seebeck entdeckten Eigenschaft, welche die Goldsalze besitzen, in einer kürzern Zeit einen Eindruck erhalten. Wenn das mit Chlorgold überzogene Papier einem intensiven Spektrum ausgesetzt wird, so erhält es nur einen sehr schwachen, bisweilen gar keinen Eindruck; schließt man es einige Tage lang in eine Büchse ein, so sieht man die ganze Größe des Spektrums von E bis nach J auf dem Papiere: man sehe Fig. 5 Taf. VIII.

Man hat gesehen, daß das Gaiakharz, wenn es gefärbt war, seine Farbe in den am wenigsten brechbaren Strahlen verliere. Eben so verhält es sich mit den verschiedenen Pflanzenfarben.

Als Herschel die Wirkung des Sonnenspektrums auf Papier untersuchte, das mit verschiedenen Färbungen von Blumensäften, wie z. B. mit dem Farbestoffe des Stiefmütterchen bestrichen war, so fand er, daß die verschiedenen Pflanzenfarben, auf welche die

Sonnenstrahlen einen Einfluß äußern, in verschiedenen Theilen des Spektrums zerstört wurden. Die wirksamen Strahlen liegen nur zwischen Roth und Violett. Er fand, daß die Wirkung positiv war, d. h. daß das Licht die Farbe entweder ganz zerstörte, oder eine schwache Färbung zurückließ, auf welche die Sonnenstrahlen keine Wirkung mehr ausüben, und bewirkte auf diese Weise eine chromatische Analyse, bei welcher zwei Farben getrennt werden, indem die eine weggeschafft, vernichtet, die andere als Rückstand gelassen wurde. Je länger das Papier zubereitet ist, desto unempfindlicher ist es. Er bemerkte, wie Grothus es schon behauptet hatte, daß die Strahlen, welche zu Zerstörung eines vegetabilischen Stoffes von beliebiger Farbe wirksam sind, in einer großen Anzahl von Fällen diejenigen sind, welche die Lichtstrahlen begleiten, die vermöge ihrer Farbe complementär von der Farbe des vernichteten vegetabilischen Stoffes sind. Auf diese Weise werden die vegetabilischen Substanzen von gelber oder Orangefarbe kräftiger von dem blauen Theile des Spektrums zerstört; die blauen Farben von den Strahlen, welche die rothen, orangefarbigen und gelben Strahlen des Spektrums begleiten. Außerdem, was wir von dem Spektrum gesagt haben, könnten wir noch eine große Menge Beispiele anführen, und man würde sehen, daß bei jeder für das Licht chemisch eindrucksfähigen Substanz die Wirkung der Sonnenstrahlen verschieden ist, d. h. daß diese Substanzen keinen Eindruck zwischen den nämlichen Gränzen des Strahlens erhalten, und daß die Lagen der Maxima und Minima der Wirkung nicht in allen Fällen die nämlichen sind. Auf diese Weise ist also jede Substanz ein besonderer Apparat, mit dessen Hülfe man die chemische Wirkung des Lichtes untersuchen muß, denn wir haben bis jetzt keine Substanz, auf welche alle wirksame Strahlen des Lichts chemisch influiren, und welche uns in Be-

ziehung auf die chemische Strahlen, wie der Ruß in Beziehung auf die Wärmestrahlen durch Absorbiren der Strahlen von jeder Brechbarkeit dienen kann.

Von dem elektro-chemischen Aktinometer.

Um die chemische Wirkung, welche das Licht auf gewisse Substanzen ausübt, vollständig zu untersuchen, muß man auch die elektrischen Erscheinungen in Betracht ziehen, welche während jene Wirkung stattfand, hervorgebracht wurden, denn diese Erscheinungen zeigen sich bisweilen unter Umständen, wo kein anderes Mittel chemische Veränderungen anzeigen kann. Der von E. Becquerel zu Beobachtung dieser Erscheinungen bei Zersetzung der Silbersalze erfundene Apparat, ist der elektro-chemische Aktinometer, den wir vollständig beschreiben und dessen Anwendung wir zeigen wollen. Dieser Apparat besteht aus den folgenden Theilen (S. Taf. XIII. Fig. 11):

1) Aus einer 2 bis 3 Meter langen Tafel, auf welcher ein eingetheiltes Lineal befestigt ist, längs welchem sich mit einer leichten Reibung ein hölzernes viereckiges Brettchen bewegen kann, auf dem ein kubisches Gefäß, das 1 Decimeter hoch ist, steht. Dieses Gefäß, dessen äußere Wände geschwärzt sind, wird mit Wasser gefüllt, das vermittelst einer kleinen Menge schwefelsauren Natrons oder einiger Tropfen Schwefel- oder Salpetersäure leitend gemacht wurde; in dieses Wasser tauchen zwei dünne Silberplatten, jede von 25 Quadratcentimetern und die sich in ein Stäbchen endigen, das mit einer kupfernen Stütze verbunden ist. Die beiden auf dem Brettchen befestigten Stützen bringen die Platten mit den beiden Enden eines langdrahtigen äußerst empfindlichen Multiplikators in Verbindung. Vor dem Gefäße und über dem Brettchen befinden sich zwei Schirme; der eine, welcher von Kupfer und von gleicher Breite und Höhe,

wie das Gefäß ist, hat senkrecht eine Oeffnung von 1 Centimeter, welche der Mitte einer seiner Flächen entspricht, so daß, wenn man den Schirm erhellt, nur der Theil der silbernen Platte, welcher der Oeffnung gegenüber liegt, erhellt wird und demnach die Wirkungen der Strahlung empfängt. Diese Oeffnung kann mit Hülfe zweier Metallplatten, die sich, wie bei den Diffraktionsapparaten einander nähern oder von einander entfernen, in die Breite vergrößert oder verkleinert werden. Der andere, vollkommen undurchsichtige Schirm ist weiß angestrichen, und steht dem vorhergehenden gegenüber, wenn man jede Wirkung des Strahlens auffangen und den Theil des Sonnenspektrums kennen lernen will, der auf den Mittelpunkt der Oeffnung des ersten Schirms fällt. Das Wasser in dem Gefäße darf die Elektricität nicht stark leiten, denn der Versuch beweist, daß je besser es leitet, eine desto geringere Intensität der Strom hat. Daraus erhellt, daß, wenn man mit gesäuertem Wasser operirt, es wohl möglich wäre, gar keine Wirkung zu erhalten. Der Aktinometer muß in ein vollkommen dunkles Zimmer, wo das Licht nur durch den Laden hereinkommen kann und der Multiplikator soviel als möglich in ein anderes gestellt werden.

Wenn die Silberplatten vollkommen gereinigt sind, so setzt man eine ihrer Flächen dem Joddampfe aus, bis die Schichte Jodsilber gelblich ist. Man macht diese Vorbereitung in einem Zimmer, das nur von einem Wachslichte erhellt ist, das sich so weit als möglich von dem Experimentator befindet. Sind die Platten einmal jodirt, so werden sie so in das Gefäß getaucht, daß eine von ihnen ihre jodirte Fläche dem ausgeschnittenen Schirme zukehrt, und daß die jodirte Fläche der andern gegen eine von den geschwärzten Seiten des Gefäßes gewandt sei, damit sie keine chemische Strahlung erhalte. Diese Platten werden sodann mit dem Multiplikator in Verbindung

gebracht. In den ersten Augenblicken zeigt sich eine Abweichung, die von einem ziemlich energischen Strome herrührt, der von der Ungleichartigkeit der beiden Platten herkommt; nach Verfluß von einer oder zwei Stunden kehrt die Nadel auf Null zurück oder bleibt bei einigen Graden rechts oder links stehen. Will man die Wirkung, welche aus der Polarisirung der Platten entspringt, verringern, so muß man sie eine Zeitlang unter sich in Verbindung bringen, bevor man sie mit dem Multiplikator in Relation setzt. Wenn man operirt, so muß der Himmel unbewölkt sein, denn sonst ließen sich die Resultate nicht vergleichen. Sind alle diese Anordnungen getroffen, so läßt man in das dunkle Zimmer einen Büschel Sonnenstrahlen und bildet vermittelst eines Prisma, dessen Kante senkrecht ist, und das sich in der Lage des Minimums der Abweichung befindet, ein festes horizontales Spektrum. Die Aktinometertafel wird so hergerichtet, daß jeder Theil des Spektrums mit der Mitte der Silberplatte, die dem Strahlen ausgesetzt werden soll, correspondiren kann. Dieses Spektrum muß 1, 1½ bis 3 Decimeter lang sein.

Wenn der angestrichene Schirm der Oeffnung gegenüber aufgestellt ist, so schiebt man das Gefäß längs dem eingetheilten Lineale so hin, daß jeder der Hauptstriche des Lichtspektrums nach der Reihe der auf der Mitte des Schirms gezogenen Linie entspreche. Man notirt die entsprechende Eintheilung des Lineals und Alles ist nun hergerichtet, um die Versuche zu beginnen. Man schiebt den Apparat längs dem Lineale hin, bis zu dem Augenblicke, wo die Oeffnung in Roth gegen den Strich A hin ist; nun nimmt man den Schirm weg, damit die Strahlen des äußersten Roth auf die Platte fallen; die Nadel zeigt keine Abweichung. Man stellt den vollen Schirm wieder hin, schiebt das Gefäß längs dem Lineale hin und hält an, wenn der Strich B von Orange sich der

Platte gegenüber befindet; man nimmt aufs Neue den Schirm weg; die Nadel des Galvanometers wird abermals keine Abweichung zeigen. Setzt man dieses Verfahren fort, so erhält man erst dann eine Wirkung, wenn die Strahlen des äußersten Blau auf die Platte fallen. Wenn sich bisweilen eine in dem Grünen und in dem Gelben zeigt, so muß man sie einer kleinen Menge zerstreuten Lichtes zuschreiben, das auf die Platte reagirt. Wenn die blauen Strahlen auf die Platte fallen, so ist die Wirkung zuerst ziemlich deutlich und nimmt in dem Verhältnisse zu, als man sich dem Violetten nähert. Das Maximum findet sich in G und H. Die Abweichung der Nadel geht bei dieser Lage bis auf 20° und 30° und sogar darüber hinaus, wenn die Platte sehr eindrucksfähig und die Empfindlichkeit des Multiplikators sehr groß ist; über H hinaus nimmt die Wirkung ab, so daß gegen P hin, jenseits des Violetten, sich nur noch eine sehr schwache Wirkung zeigt.

Man muß bei jedem Versuche darauf achten, die Platte nur einige Sekunden lange offen zu lassen, nur so lange, damit die Nadel ihre Abweichung durch den ersten Impuls bewirke. Man verfährt so, damit die Platte keinen zu starken Eindruck erhalte und daß sie in den nachfolgenden Versuchen vergleichbare Resultate geben kann.

Schiebt man das Gefäß in umgekehrter Richtung mit ihrer anfänglichen Bewegung fort, so kommt man in alle Theile des Sonnenspektrums zurück, indem man mit dem brechbarsten Theile anfängt; man findet alsdann die nämlichen Abweichungen wie zuvor in den von P bis F an dem blauen Ende liegenden Theilen wieder; rückt man aber in das Grüne gegen E vor, so erhält man in diesem Theile eine deutlichere Wirkung als zuvor, und man findet sogar in Gelb, Orange und Roth eine Wirkung, welche vorher nicht wahrnehmbar war. Ueber A hinaus be-

merkt man keine Wirkung mehr; diese Wirkung rührt von den Continuatoren her.

Bringt man die Platte aufs Neue in den violetten Theil und versetzt sie in die am wenigsten brechbaren Strahlen, so findet man für die nämlichen Lagen des Aktinometers beträchtlichere Abweichungen, als das zweite Mal, während in den brechbarsten Strahlen die Abweichungen dieselben bleiben. Eine neue Aussetzung der Platte in die Theile des Spektrums gibt die nämlichen Resultate, d. h. in dem Verhältnisse, als die Platte einen stärkeren Eindruck erhält, wird die Wirkung der am wenigsten brechbaren chemischen Strahlen oder Continuatoren intensiver, während die der brechbarsten dieselbe bleibt.

Diese Zunahme der Wirkung der Strahlen gegen A hin geht bis zu einer gewissen Gränze, so daß die Maximumswirkung der am wenigsten brechbaren Strahlen nicht viel die Maximumswirkung der brechbarsten Excitatoren übertrifft.

Wenn man die Wirkung des Spektrums auf Jod-, Chlor- oder Bromsilber untersucht, so findet man, daß es so zu sagen zwei Spektren gibt, welche auf eines der Salze wirken; das eine, welches in dem brechbarsten Theile des Sonnenspektrums liegt, dessen Maximum zwischen G und H liegt, sich auf der einen Seite in F und auf der andern in P endigt und immer mit derselben Intensität wirkt; das andere Spektrum, das von F bis nach A hin liegt, hat sein Maximum zwischen O und E und wirkt nur auf das Salz, das schon einen Eindruck erhalten hat, und um so stärker je einen größern Eindruck die Substanz erhalten hat, bis die Maximumswirkung beinahe die des Maximums des andern Spektrums erreicht.

Wir wollen die genauen Resultate anführen, welche E. Becquerel in einer Reihe sorgfältig angestellter

Versuche erhalten hat und zuerst die Frauenhoffer'schen Resultate in Beziehung auf die Vergleichung der Erleuchtungsfähigkeiten des Lichtspektrums angeben, um die Lage der Theile des Spektrums, welche chemische Wirkungen hervorbringen, zu bestimmen.

Erleuchtungsvermögen der Lichtstrahlen.

Farben des Spektrums.	Striche des Spektrums.	Erleuchtungsvermögen der Theile des Spektrums, welche den Strichen entsprechen.
Aeußerstes Roth .	. . A . . .	Unwahrnehmbar.
	. . B . . .	. . 0,0320
Orange	. . C . . .	. . 0,0940
	. . D . . .	. . 0,6400
Gelb	Maximum zwischen D und E, das beinahe bei 0,3 der Entfernung DE von D ausgegangen liegt.	. . . 1.
Grün	. . E . . .	. . 0,4800
Anfang von Blau .	. . F . . .	. . 0,1700
Indigo	. . G . . .	. . 0,0310
Aeußerstes Violett .	. . H . . .	. . 0,0056

Diese Tabelle zeigt uns, daß sich der leuchtendste Theil in Gelb befinde, und daß das Erleuchtungsvermögen sehr schnell abnehme, wenn man sich den beiden Enden des Spektrums nähert, denn gegen H hin ist es nicht mehr als $^5/_{1000}$ von dem, was es im Maximum ist. Diese Resultate dürfen übrigens nur für Annäherungswerthe gehalten werden.

In der nachfolgenden Tabelle findet man die Zahlen, welche die Intensitäten des elektrischen Stromes angeben, der von der chemischen Wirkung der verschiedenen Theile des Spektrums hervorgebracht wird, welche den Strichen des Spektrums auf Jod-

silber entsprechen. E. Becquerel hat vorausgesetzt, daß man an eine solche Gränze gelangt sei, wo die Wirkung des Spektrums der Continuatoren auf ihrem Maximum ist und daß das Maximum der Excitatoren dem der Continuatoren gleich ist.

Strahlen.	Striche des Spektrums.	Intensität des hervorgebrachten elektrischen Stromes.
Continuatoren	. . A	. 0,05
	. . B	. 0,20
	. . C	. 0,32
	. . D	. 0,68
	Maximum zwischen D u. E bei 0,6 der Entfernung DE von D ausgegangen.	. 1. Maximum
	. . E	. 0,75
	. . F	. 0,25
	Minimum der Wirkung des Spektrums, das bei F zwischen F u. G liegt.	. 0,20 Minimum
Excitatoren	. . G	. 0,65
	Maximum zwischen G u. H beinahe bei 0,4 der Entfernung GH, von G ausgegangen.	. 1. Maximum
	. . H	. 0,72
	. . J	. 0,40
	. . M	. 0,27
	. . N	. 0,17
	. . O	. 0,13
	. . P	. 0,05

Die in dieser Tabelle angegebenen Resultate zeigen uns, daß, wenn das Sonnenspektrum auf Jodsilber wirkt, das noch keinen Eindruck erhalten hat, man erst zwischen P und F eine Wirkung bekomme und daß sie überdies in F null ist. Hat die Platte einen Eindruck erhalten, so bekommt man eine andere Reihe wirksamer Strahlen zwischen F und A, und wenn das Maximum von diesen nicht dasselbe

mit dem Maximum der ersten ist, so geben die Verhältnisse der Zahlen zwischen F und A die Verhältnisse der hervorgebrachten Wirkungen. Fig. 3 Taf. XII. gibt die Curve der Intensitäten des in den verschiedenen Theilen des Sonnenspektrums hervorgebrachten elektrischen Stromes. Diese Curve $P\alpha\delta\beta A$, welche zwei Maxima und ein Minimum vorstellt, ist nach der vorhergehenden Tabelle gezogen worden. Die Curve $H\mu\gamma A$ stellt im Gegentheile die Intensitäten der Erleuchtungsvermögen des Lichtspektrums nach Frauenhoffer vor. In diesen Curven sind die Abscissen nach Belieben angenommen und die Ordinaten stellen die in den vorhergehenden Tabellen befindlichen Zahlen vor.

Die Anwendung des Aktinometers ist in dem Studium der chemischen Strahlungen sehr nützlich, weil die hervorgebrachten und durch diese Apparate angezeigten elektrischen Erscheinungen bestimmbar sind, wenn die chemischen Erscheinungen nicht wahrgenommen werden können. Aus diesem Grunde kann sich der Physiker mit dem Gebrauche dieses Apparates nie genug vertraut machen und dies noch um so mehr, als die hervorgebrachten Erscheinungen zum Beweise dienen, daß der Contakt zweier Körper, den keine chemische Wirkung begleitet, das Gleichgewicht der elektrischen Kräfte nicht stören könne; denn der Strom hört von dem Augenblicke an auf, wenn das Licht nicht mehr wirkt, obschon der Contakt des Metalls mit der früher gebildeten Zusammensetzung stattfindet; überdies dient dieser Apparat für die Strahlen, welche auf die Silbersalze einen Eindruck machen, zu demselben Gebrauche, wie die thermoelektrische Säule für die Wärmestrahlen.

Von den durchsichtigen, farblosen Schirmen.

Die ersten Forschungen in Beziehung auf die Modifikationen, welche die Lichtstrahlen bei ihrem Durchgange durch durchsichtige und farblose Schirme erleiden, rühren von Biot her, der sie unmittelbar darauf anstellte, nachdem wir das Dasein Phosphoreszenz erzeugender Strahlen bekannt gemacht hatten. Malaguti beschäftigte sich sodann mit der Wirkung, welche farblose liquide Schirme auf das Licht ausüben: sein Zweck aber konnte, da er ihr verzögerndes Vermögen finden wollte, nicht erreicht werden, wie dies E. Becquerel zeigte, welcher in einem Werke, in welchem er die Frage aus dem allgemeinsten Gesichtspunkte behandelte, bewies, daß die Wirkung durchaus nicht einfach sei, wie es jener Chemiker glaubte, weil sie durch die Wirkung der liquiden Substanz auf die chemischen Strahlen und durch die mehr oder minder große Menge von Strahlen, die auf der Trennungsfläche des Glases, des Schirmes und der Flüssigkeit reflektirt werden, sehr complizirt gemacht werde. Die Resultate, zu welchen E. Becquerel gelangte, erhellen dergestalt die Frage über die chemische Wirkung des Lichtes, daß wir sie etwas ausführlich angeben zu müssen glauben. Wir führen zuerst an, daß sich seine Versuche nicht bloß auf die verschiedenen sichtbaren Theile des Spektrums, sondern auch auf die ausdehnten, welche es nicht sind und welche sich über das Violette hinaus befinden. Man weiß wirklich, daß man jenseits des Striches H, wo sich beinahe die violette Farbe endigt, noch einige schwache Lichtstrahlen wahrnimmt, welche, wie die Striche, die sie begleiten, keine ganz deutliche Färbung haben. Werden diese Strahlen in dem Brennpunkte einer Linse concentrirt, so geben sie eine lavendelgraue Farbe. Fraunhoffer hat die Striche, die sich in diesem Theile des Spektrums bis in J befinden,

gezeichnet. Wir erinnern an das Dasein dieser Strahlen, weil es Substanzen gibt, welche sie auffangen, während sie die andern Lichtstrahlen durchlassen. Wir zeigen hier die Schirme an, welche nach der Reihe von E. Becquerel dem Versuche unterworfen wurden.

Reine und farblose Flüssigkeiten.

Wasser,	Creosot,	
Absoluter Alkohol,	Terpentin,	Essenz
Schwefelsäure,	Citron,	Essenz
Salpetersäure,	Anis,	Essenz
Salzsäure,	Bittere Mandel	Essenz
Flüssiges Chlorzinn,	Elemi,	
Schwefelkohlenstoff,	Naphtha	Oel
Flüssiger Chlorkohlenstoff	Copahu	Oel
Bromkohlenwasserstoff,	Jodamyl,	
Chlorwasserstoffalde,	Essigsaures Amyloxyd,	
Aldehyd,	Baldriansäure,	
Eupione,	Wässerige Lösung von schwefelsaurer Chininsäure.	

Feste, farblose Körper.

Flintglas,	Salpeter,
Scheibenglas,	Kohlensaures Blei,
Quarz,	Dichroit,
Topas,	Diopside,
Glimmer,	Schwefelsaurer Baryt.

Die Flüssigkeiten wurden in einem Schirm von Flintglaß von einem Centimeter Dicke gethan (Taf. XIII. Fig. 8) und die festen Körper in Platten von geringer Dicke geschnitten. Man nahm zuerst als eindrucksfähige Substanz das Jodsilber, das auf zwei Arten angewandt wurde: 1) in sehr dünnen Schichten, die auf Daguerre'sche Weise auf Silberplatten

gelegt wurden, und deren Empfindlichkeit durch einen Zusatz von Brom oder Chlor erhöht wurde; 2) in Schichten, die auf dem Wege der doppelten Zersetzung auf einem Blatte Papier nach der früher angegebenen Talbot'schen Manier verfertigt wurden. Wir wollen jetzt den Apparat beschreiben, dessen sich E. Becquerel bei seinen Versuchen bediente.

Auf einer hölzernen oder metallenen Ebene MN (Taf. XIII. Fig. 7) ist senkrecht ein metallener, weiß angestrichener Schirm AB befestigt, in welchem zwei kreisrunde Oeffnungen a a' von ungefähr 5 Millimetern im Durchmesser, die in der nämlichen senkrechten Linie liegen, angebracht sind. Hinter diesem Schirme befindet sich ein Prisma aus Flintglas CD, das um die Kante CD beweglich ist. Zwischen das Prisma und den Schirm AB stellt man den liquiden Schirm so, daß die Oeffnung dieses letztern vor a' zu stehen kommt, damit die gebrochenen Strahlen, nachdem sie durch die Flüssigkeit gegangen sind, durch a' gehen. Dieser Apparat wird in einem dunklen Zimmer in einer Entfernung von 1 bis 2 Meter von einer sehr engen senkrechten Oeffnung aufgestellt, durch welche man einen Büschel Sonnenstrahlen, die auf dem Metallspiegel eines Heliostaten reflektirt wurden, und welche horizontal auf AB in der Ebene Saa' einfallen, hineinbringt. Auf diese Weise erhält man hinter AB zwei Strahlenbüschel, den einen ar, den andern a'r', welche sich von einander nur dadurch unterscheiden, daß der eine nur durch die Luft, der andere durch die Luft und die Probeflüssigkeit geht. Die beiden Spektren, welche horizontal sind, werden in einiger Entfernung auf einem Schirme aufgefangen und demnach liegen die Theile von gleicher Brechbarkeit auf einer und derselben Vertikale. Läßt man nun diese beiden Spektren gleichzeitig auf eine und dieselbe eines Eindrucks fähige Fläche wirken, so kann man sehen, ob sich in demjenigen, das

von den Strahlen gebildet ist, die durch den flüssigen oder festen Schirm gegangen sind, alle in dem andern enthaltene Strahlen befinden oder nicht.

Um die Lage der verschiedenen Theile des Spektrums genau zu bestimmen, bringt man hinter dem Prisma eine achromatische Linse EF an, die ungefähr 1 Meter Brennweite hat und bringt CD in die erforderliche Lage, um das Minimum der Abweichung zu erhalten. Die Strahlen convergiren alsdann in O und jenseits dieses Punktes hat man zwei Spektren bc, b′c′ mit allen ihren Strichen, so daß man die Lage der Strahlen von jeder Brechbarkeit aufzeichnen kann. Nimmt man statt des Prisma's aus Flintglas Prismen von einer andern Natur, so sind die Erscheinungen dieselben, wie wir später sehen werden, alsdann muß man aber eine Linse von demselben Stoffe nehmen oder sie ganz weglassen.

Um sich des Erfolges des Versuches zu versichern, müssen die beiden Spektren so viel als möglich gleich intensiv wirken; man genügt dieser Bedingung, wenn man auf dem Wege von Sa einen Schirm von Flintglas aufstellt, der durch Reflexion denjenigen Büschel um Strahlen bringt, der die meisten hat, so daß man eine merklich gleiche Intensität in den beiden Spektren erhält. Die Dauer der Beobachtung hängt von dem Theile des Spektrums ab, mit welchem man operirt. Die empfindlichsten Platten müssen wenigstens 5 Minuten in den violetten Strahlen, von 10 bis 15 und darüber und wenigstens eine Stunde in den am wenigsten brechbaren Strahlen in Thätigkeit bleiben, nachdem auf jeden Fall das Jodür einen Eindruck erhalten hat. In allen Fällen müssen die Spektren fixirt sein, und die größtmöglichste Intensität haben.

Wenn man, wie früher gesagt, operirt und nach der Reihe die nachfolgenden Flüssigkeiten in den Schirm bringt:

Wasser, flüssiges Chlorzinn, Anis-, Copahu-Essenzen, Alkohol, Schwefel-, Baldriansäuren, essigsaures Amyloxyd, so findet man keine besonders auffallende Verschiedenheit zwischen den beiden Spektren. Wenn die Wirkung auf die wahrnehmbare Fläche 10 bis 15 Minuten dauert, so sieht man einen Eindruck zwischen F und P (Taf. XIII. Fig. 4); dauert sie beinahe zwei Stunden, so zeigt er sich zwischen F und A und rührt von den am wenigsten brechbaren Strahlen oder Continuatoren her.

Mit dem Eupion, Aldehyd, Jodamyl beobachtet man eine leichte Differenz zwischen den beiden Spektren. Das, welches von dem Durchgange des Strahles in die Luft und in das Flintglas gebildet wird und welches das Typusspektrum ist, zeigt zuerst eine Wirkung von F nach P, während die Wirkung des andern bis nach O geht; woraus folgt, daß die Flüssigkeiten die äußersten, brechbarsten Strahlen in geringer Menge absorbiren. Was diejenigen anbetrifft, welche es weniger sind, so werden sie nicht absorbirt. Wenn man die Versuche wieder anfängt, so zeigt sich, nach einer langen Ausstellung im Spektrum, eine Wirkung von F nach A, wie in dem Typusspektrum.

Mit dem Terpentingeiste, dem Naphthaöle werden die äußersten Strahlen der Seite P gleichfalls absorbirt und die Wirkung geht ein wenig mehr gegen N, so daß sich die chemische Wirkung des Typusspektrum für die brechbarsten Strahlen von F nach P; die des andern von F nach N oder zwischen N und O erstreckt. Es ist sehr schwer, die äußerste Gränze zu bestimmen. Was die am wenigsten brechbaren Strahlen anbetrifft, so ist ihre Wirkung in den beiden Spektren die nämliche, von F nach A.

Mit der Citronenessenz, dem Bromkohlenwasserstoffe, der Salpetersäure der Salzsäure findet eine Wirkung in dem Typusspektrum bis nach P Statt,

während sie in dem andern in M oder zwischen M und N stehen bleibt. Das Absorptionsvermögen dieser Flüssigkeiten hält also bei den äußersten Strahlen von M bis nach P inne (Fig. 6). Die am wenigsten brechbaren Strahlen werden auch nicht absorbirt.

Mit dem flüssigen Chlorkohlenstoffe, dem Schwefelkohlenstoffe, der Elemiessenz findet in dem Typusspektrum eine Wirkung gleichfalls bis nach P Statt, während sie bei dem andern gegen J hin, oder zwischen J und M stehen bleibt.

Mit dem Creosote, der Bittermandelessenz und vorzüglich mit einer Lösung von schwefelsaurem Chinin hält die Wirkung nach H in dem zweiten Spektrum inne, so daß diese drei Flüssigkeiten alle chemische Strahlen, die zwischen H und P liegen, absorbiren; alle zwischen H und A befindlichen Strahlen gehen in diese Flüssigkeiten, wie in die Luft über. (Taf. XIII. Fig. 5.)

Endlich muß man aus den bisher von E. Becquerel angestellten Versuchen diese merkwürdige Folgerung ziehen: daß die von A nach H in dem sichtbaren Theile des Spektrum liegenden chemischen Strahlen von den farblosen Flüssigkeiten nicht absorbirt werden, während die von H nach P liegenden nach der Natur der Flüssigkeiten mehr oder weniger absorbirt werden, indem dies mit den brechbarsten Strahlen immer am meisten der Fall ist.

Gehen wir zu den farblosen festen Schirmen über.

Der sehr weiße Flußspath und Glimmer geben zu keiner Absorption der chemischen Strahlen Veranlassung.

Der Salpeter und der schwefelsaure Baryt halten in Platten von 1 bis 2 Millimetern Dicke die äußersten Strahlen gegen O hin, an.

Mit dem Fensterglase, dem kohlensauren Blei,

dem Diopside werden die über M hinausliegenden Strahlen so absorbirt, daß das Spektrum nur eine beschränkte Ausdehnung auf der einen Seite in A und auf der andern Seite zwischen M und N hat.

Ein Plättchen Dichroit von 1 Millimeter Dicke absorbirt alle Strahlen, die von J bis nach P liegen, vollständig; woraus erhellt, daß das chemische Spektrum nur eine Ausdehnung AH (Fig. 5), und sogar ein wenig über H hinaus hat, indem die äußerste brechbare Gränze zwischen H und J liegt.

Es verhält sich also mit den festen Schirmen, wie mit den flüssigen, d. h. die am wenigsten brechbaren Strahlen erleiden keine wahrnehmbare Modifikation.

Wir dürfen nicht vergessen, einer wichtigen Bemerkung zu erwähnen, welche man E. Becquerel verdankt, daß nämlich, obgleich die Größe der chemischen Spektren verschieden ist, weil der ganze Theil JP weggenommen werden kann, demungeachtet das Maximum der Wirkung merklich an derselben Stelle zwischen H und G für das Jodsilber liege.

Um die Lösung der Aufgabe zu vervollständigen, mußte man die Intensitäten des elektrischen Stromes bestimmen, die den chemischen Wirkungen entsprechen, welche die verschiedenen Theile eines jeden Spektrums auf die eines Eindrucks fähigen Substanzen ausüben. Dies that E. Becquerel auf folgende Weise: Bevor er das auf dem Aktinometer projicirte Spektrum bildete, ließ er die Strahlen durch einen Schirm von Bittermandelessenz oder Creosot gehen, Substanzen, welche alle von J bis P gehende Strahlen aufhalten; er erhielt alsdann für die brechbarsten Strahlen:

Eintheilung des Aktinometers.	Entsprechende Striche des Sonnenspektrums.	Verhältniß der hervorgebrachten Erscheinungen in dem Galvonometer ohne Dazwischenstellung eines Schirms.	Schirm von Bittermandelessenz.		Schirm von Creosot.	
			Abweichung des Galvanometers.	Verhältniß der hervorgebrachten Erscheinungen.	Abweichung des Galvanometers	Verhältniß der hervorgebrachten Erscheinungen.
83,5	nahe bei P	0,05 . .	0 . .	0 . .	0 . .	0
83.	. . " . . .	0,10 . .	0 . .	0 . .	0 . .	0
82.	. . " . . .	0,17 . .	0 . .	0 . .	0 . .	0
81.	. gegen M	0,30 . .	0 . .	0 . .	0 . .	0
80.	. . " . . .	0,58 . .	0,9 .	0,18	2 . .	0,25
79,5	. gegen H	0,74 . .	2,5 .	0,5 .	2 . .	0,25
79.	. . " . . .	0,91 . .	4 . .	0,8 .	5,5 . .	0,7
78,5	. Maximum	1	5 . .	1 . .	8 . .	1
78.	. gegen G .	0,74 . .	3,6 .	0,72	6 . .	0,75
77.	. . " . . .	0,37 . .	" .	" .	" . .	"

Diese Resultate zeigen, daß die Wirkungen erst gegen H hin wahrnehmbar zu werden anfangen, daß in H die Intensität der Wirkung vermindert wird, indem das Maximum an derselben Stelle bleibt, und daß darüber hinaus, die Abweichungen dasselbe Verhältniß behalten haben.

Die Continuatoren, welche in dem am wenigsten brechbaren Theile des Spektrums liegen, zeigen in den drei Fällen die nämlichen Resultate, d. h. sie erleiden nur den Abgang, welcher von der Reflexion auf den Flächen des Schirms beim Uebergange von einem Medium in ein anderes herrührt.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich in Beziehung auf die Schirme aus dem leuchtenden Gesichtspunkte der Theil des Spektrums über H hinaus bis nach J, der keine sehr bestimmte Farbe hat, und dessen früher erwähnt wurde, verhalte. Wenn der Strahl, bevor er von dem Prisma gebrochen wurde, durch

einen Schirm von Creosot, von Bittermandelessenz, von schwefelsaurem Chinin oder von Dichroit gegangen ist, so wird nicht alles Papier zwischen H und M erhellt, woraus folgt, daß die über H hinaus liegenden Lichtstrahlen theilweise absorbirt werden. Man ersieht daraus, daß diese Substanzen, zu gleicher Zeit, während sie alle über H hinaus wirkende chemische Strahlen absorbiren, ebenfalls die Lichtstrahlen, die in diesem Theile des Spektrums liegen, einsaugen; da aber diese Strahlen in Beziehung auf die andern, sichtbaren Strahlen nur eine sehr schwache Intensität und keine merkliche Färbung haben, so verändert ihre Absorption die Farbe dieser durchsichtigen Schirme nicht, welche immer weiß, wie die andern erscheinen. Es findet also eine innige Verbindung zwischen den Lichtstrahlen (welche erhellen) und den chemischen Strahlen Statt.

Als E. Becquerel mit andern eines Eindrucks fähigen Substanzen als mit Jodsilber experimentirte, so erhielt er die nämlichen Erscheinungen. Unter andern führen wir das Chlor- und Bromsilber, das mit chromsaurem Kali bestrichene Papier, das Gaiakharz an. Alle in dieser Beziehung beobachtete Thatsachen leiten auf nachstehende Folgerungen: da nicht alle empfindlichen Substanzen zwischen denselben Schranken der Brechbarkeit eines Eindrucks fähig sind, so muß die Wirkung der Schirme auf die Strahlen, welche auf sie influiren, sehr verschieden sein; daher erhalten alle diejenigen, auf welche Strahlen von einer größeren Brechbarkeit als H keinen Eindruck machen, unter allen möglichen durchsichtigen Schirmen einen beinahe gleichen Eindruck: man sagt beinahe, denn man kennt nicht für jede derselben den Verlust, der von der Reflexion herrührt, während die, welche für die Wirkung der Strahlen von einer größeren Brechbarkeit als H empfindlich sind, einen ungleichen Ein=

druck unter den durchsichtigen Schirmen erhalten, weil diese letzteren absorbirt werden können. Man sieht also, daß man, um die Wirkung eines durchsichtigen Schirms auf eine gegebene chemische Substanz a priori zu erkennen, zuerst bestimmen müsse, zwischen welchen Gränzen der Brechbarkeit diese Substanz eines Eindrucks fähig sei, und sodann, welches der Theil von dem Theile HP des auf das Jodsilber wirkenden Sonnenspektrums sei, der von diesem Schirme absorbirt wird. Als Beispiele von dem so eben Gesagten führen wir das Gaiakharz und die Chromsäure an: das erste färbt sich in dem Theile HP, während es sich in dem Theile HA entfärbt. Die zweite hingegen färbt sich hauptsächlich in dem Theile JE des Spektrums. Wenn man also das Gaiak unter einen Schirm von Bittermandelessenz oder von schwefelsaurem Chinin bringt, so wird es nicht blau werden; wäre es sogar blau, so würde es wieder weißlich gelb werden, und unter einem Schirme aus Wasser würde die blaue Farbe dunkler werden: die Chromsäure dagegen wird sich unter diesen beiden Arten von Schirmen beinahe ganz gleich färben.

Von den verschiedenen Prismen.

In den vorhergehenden Versuchen wandte man ein Prisma von Flintglas an. Wir wollen jetzt sehen, was mit Prismen von Steinsalz, von Bergkrystall und von Alaun vorgeht, wenn man mit einem Spektrum durch Projektion oder Striche operirt. Wegen der Schwierigkeit, Linsen aus diesen verschiedenen Substanzen zur Verfügung zu haben, muß man einen Metallspiegel anwenden, um den Lichtstrahl zu reflektiren, denn bei einem gewöhnlichen Glasspiegel gehen die Strahlen, bevor sie auf der zweiten Fläche reflektirt werden, durch die Dicke des Glases, und befinden sich bei ihrem Eintritte in das dunkle Zim-

mer in dem nämlichen Zustande, wie wenn sie durch einen Schirm von Flint, der nochmal so dick als das Spiegelglas ist, gegangen wären; um aber dem Einwurfe zu begegnen, daß Strahlen in dem Akte der Reflexion auf einer metallischen Oberfläche absorbirt werden, operirte E. Becquerel mit dem direkten Lichte. Das von diesem Lichte gebildete Spektrum ist zwar nicht fix; da aber das Jodsilber eines sehr starken Eindrucks fähig ist, weil nur einige Sekunden erforderlich sind, um ein Resultat zu bekommen, so durfte er voraussetzen, daß die Verrückung des Spektrums während dieser Zeit beinahe unmerklich sei. Er fand, daß das Steinsalz beinahe gerade so, wie das sehr helle Flintglas wirke; vielleicht übt dieses letztere eine schwache absorbirende Wirkung auf die äußersten Strahlen gegen P hin aus. Nimmt man anstatt des Flints einen Schirm aus Fensterglas, so ist das von den durch diesen Schirm gehenden Strahlen in der Richtung der größten Brechbarkeit gebildete Spektrum nicht so groß, und es endigt sich zwischen M und N so, daß der ganze Theil NP absorbirt wird.

Ersetzt man das Steinsalzprisma durch ein Prisma von Alaun, so findet man, daß die beiden Spektren die nämliche Ausdehnung haben. Es verhält sich eben so mit einem Prisma aus Quarz; wenn eine unbedeutende Verschiedenheit stattfindet, so ist sie zu Gunsten des Quarzes wie bei dem Steinsalze. Da der Quarz doppelt brechend ist, so muß man, wenn man nur ein einziges Spektrum haben will, ein Prisma anwenden, bei welchem der in dem Inneren des Prisma gebrochene Strahl der Richtung der Achse des Krystalls folgt; alsdann spaltet sich der Büschel nicht gabelförmig. Die verschiedenen bisher probirten festen Prismen verhalten sich also wie das Flintglas.

Wir fügen noch bei, daß die Wirkungsmaxima bei den vier vorhergehenden Prismen an den näm-

lichen Stellen liegen, wenn man nur ihre relative Lage in Beziehung auf die Striche berücksichtigt; denn man weiß recht gut, daß, obgleich die Striche bei verschiedenen Prismen die nämlichen sind, ihre relative Lage sich doch ein wenig ändert, das Zerstreuungsvermögen der Substanzen nicht bei allen dasselbe ist, und die Farben nicht immer die nämliche relative Größe einnehmen.

Wenn man liquide Prismen anwendet, deren Flächen dünne Flintplatten sind, so bemerkt man, daß die Lage der Wirkungsmaxima an der Stelle der nämlichen Striche, wie früher, bleibt; aber die Flüssigkeit wirkt außerdem noch als Schirm, indem sie gewisse chemische Strahlen absorbirt. Alsdann bleibt die Größe des Spektrums auf der rothen Seite A dieselbe, während sie auf der Seite P sehr verschieden sein kann. Man hat den Beweis davon, wenn man ein Prisma von Schwefelkohlenstoff, dessen Zerstreuungsvermögen so bedeutend ist und das ein sehr ausgedehntes Lichtspektrum gibt; da aber diese Substanz die von J nach P liegenden Strahlen aufhält, so zeigt sich die chemische Wirkung für die am wenigsten brechbaren Strahlen erst von A nach F und von F nach J für die andern. Daher können die Striche M N O P nie gezeichnet werden. Mit andern liquiden und festen Prismen sind die Resultate analog, d. h. die Substanz wirkt nicht bloß als Prisma, sondern auch noch als Schirm.

Von den farbigen Schirmen.

Alles, was wir bisher in Beziehung auf die Verhältnisse gesagt haben, welche die chemischen Strahlen mit den Lichtstrahlen verbinden, scheint eine gegenseitige Abhängigkeit zwischen diesen beiden Arten von Strahlen anzuzeigen, eine solche Abhängigkeit, daß, wenn die Lichtstrahlen absorbirt werden, das Nämliche

gleichfalls bei den chemischen Strahlen von gleicher Brechbarkeit der Fall ist. Wir werden einen neuen Beweis dafür in der Untersuchung erhalten, die wir jetzt über den Einfluß der verschieden gefärbten Schirme auf die mannigfaltigen Strahlen des Spektrums anstellen wollen. Zuvörderst müssen wir aber einige Beobachtungen in Beziehung auf die relative Intensität der Lichtstrahlen und der chemischen Strahlen von gleicher Brechbarkeit oder mit andern Worten, über die Differenz anstellen, welche zwischen dem Erleuchtungsvermögen irgend eines Theiles des Spektrums, und der Intensität der chemischen Wirkung stattfindet, welche von eben diesem Theile auf der dem Versuche unterworfenen Substanz hervorgebracht wird. Wenn man mit Jodsilber operirt, das entweder auf ein Metall- oder Papierblatt aufgetragen wurde, so kann es sich ereignen, daß ein Schirm die chemischen Strahlen von einem Theile des Spektrums durchläßt, und daß man mit dem bloßen Auge keine Lichtstrahlen bemerkt, ohne daß man deßwegen zu dem Schlusse berechtigt ist, daß der Schirm das Licht mit Ausschluß der chemischen Strahlen absorbire, denn er kann auf eine ganz gleiche Weise eine und dieselbe Portion dieser beiden Strahlungen absorbiren; nur macht das alsdann noch übrig bleibende Licht keinen Eindruck auf unsere Netzhaut. Wenn auf der andern Seite ein sehr schwacher Lichtstrahl unser Auge trifft, so ist der hervorgebrachte Eindruck unwahrnehmbar; verhundertfacht man diesen Strahl, so ist die Wirkung mehr oder minder stark; kommen aber diese hundert Strahlen, welche dem ersten gleich sind, nur hinter einander auf die Netzhaut, anstatt mit einander anzukommen, so werden die individuellen Wirkungen nicht zusammen addirt, und es findet keine Wirkung Statt. Anders verhält es sich aber in Beziehung auf die chemischen Strahlen: ein äußerst schwacher Strahl wird keine Wirkung hervorbringen,

während die Platte, wenn die hundert Strahlen mit einander oder nach einander auf dieselbe wirken, den nämlichen Eindruck erhalten wird, weil die Summe der chemischen Wirkung dieselbe ist. Gerade darum gibt ein außerordentlich schwacher chemischer Strahl wahrnehmbare Erscheinungen, wenn er ohne Unterbrechung mehrere Stunden lang auf eine gegebene Fläche wirkt. Die Verschiedenheit der Wirkungen in den beiden Fällen rührt in dem ersten davon her, daß die Netzhaut nur eine sehr kurze Zeit lang den Eindruck des Lichtes behält, während in dem zweiten die Substanz den der chemischen Strahlen aufbewahrt. Man sieht daraus, wie vorsichtig man in der Vergleichung sein müsse, die man zwischen den Licht- und den chemischen Strahlen anzustellen versucht, wenn das Wirkungsmaximum der Lichtstrahlen nicht an der nämlichen Stelle mit dem der chemischen Strahlen liegt.

Das zu Erforschung der Wirkung der farbigen Schirme auf die Sonnenstrahlen angewandte Verfahren ist das nämliche, wie das vorhin angegebene.

Will man mit den brechbarsten Strahlen wirken, so muß man sich eines nicht sehr intensiven Spektrums bedienen; man fängt den ganzen Büschel Saa′ (Fig. 7) auf dem Prisma auf und stellt den Schirm hinter dieses Prisma in den Brennpunkt der Linse EE; man erhält in der Lage des Abweichungsminimum ein Sonnenspektrum von ungefähr einem Decimeter Länge und von einer ziemlich beträchtlichen Intensität, an welchem die Striche deutlich gezeichnet sind; man dreht das Prisma ein wenig um die Lage des Abweichungsminimum, bis man sie recht deutlich unterscheidet.

Glas, das mit Kupferoxydul roth gefärbt ist. Das Spektrum, das von dem Lichte gebildet wird, welches durch ein rothes Glas und ein Prisma gegangen ist, ist folgendermaßen zusammengesetzt: Ein Lichttheil, welcher zwischen A und der

Mitte von Orange liegt, bildet eine sehr starke rothe Farbe. Die Striche (a) unterscheiden sich deutlich. Dieses Bild endigt sich nach A und bricht auf der andern Seite zwischen C und D rasch ab; ein schwacher Schimmer zeigt sich gegen F (oder E), was Strahlen von derselben Brechbarkeit, die durch den Schirm gehen, anzeigt.

Fängt man das Spektrum auf Jodsilber auf, das schon einen Eindruck erhalten hat, so sieht man nach einem zweistündigen Wirken einer glühenden Sonne einen Eindruck auf der Platte, nachdem man sie durch Quecksilber gezogen hat, einen Eindruck, welcher ganz genau dem roth erhellten Theile entspricht, und der sich an den nämlichen Linien endigt. Die Striche (a) sind sehr gut bestimmt. Man bemerkt überdies noch eine schwache Wirkung gegen EF hin, was anzeigt, daß Strahlen von dieser Brechbarkeit einen Eindruck auf die Platte gemacht haben. Man sieht also, daß es mit diesem Glase in den Punkten, wo das Licht gänzlich absorbirt wird, keine chemische Strahlen gebe und daß in Beziehung auf das probirte Silbersalz, dieses Glas beinahe in ihrer Gesammtheit nur die Continuatoren durchlasse. Mit Gläsern von einem nicht so dunkeln Rothe sind die Resultate dieselben, außer daß mehr Strahlen gegen F hin liegen, welche auf die Platte einen Eindruck machen. Sehr dunkelrothe Gläser können also Strahlen von einer andern Brechbarkeit als das Roth durchlassen und das Jodsilber erhält von Strahlen einen Eindruck, die dem prismatischen Blau oder Grün entsprechen. Wahrscheinlich mußten diese Gläser wirken, als Moser in seinem Versuche mehrere Tage lang eine Platte unter einem rothen Glase dem Lichte überließ.

Ein goldgelbes Glas, das auf den Weg eines Lichtstrahls vor seinem Eintritte in ein Prisma ge-

stellt war, verhielt sich auf dieselbe Weise gegen die chemischen Strahlen wie gegen die Lichtstrahlen.

Eine verdünnte oder concentrirte Supersulfocyaneisen-Lösung wurde in den Schirm gethan. Die erste, welche eine dem gelben Glase ähnliche Farbe hat, gab die nämlichen Resultate, wie dieses Glas. Bei der concentrirten Lösung, welche roth ist, waren die Resultate dieselben, wie mit dem rothen Glase.

Lackmuslösung. Diese Lösung erscheint, wenn sie concentrirt ist, roth, und wirkt gleichfalls wie ein rothes Glas. Ist sie verdünnt, so erscheint sie blau und in Zwischenverhältnissen violett. Wird eine violette Lösung in den Glasschirm von 1 Centimeter Dicke gebracht, und operirt man wie vorhin, so bringt sie die sogleich zu beschreibenden Erscheinungen hervor. Diese Substanz läßt den rothen Theil AC des Lichtspektrums hindurchgehen. Es findet eine Unterbrechung von C nach D oder E im Anfange des Grünen Statt, sodann sieht man den leuchtenden Theil von dieser Gränze bis nach H, der nur ein wenig schwächer zu sein scheint. Fängt man dieses Spektrum auf Jodsilber auf, so ereignet sich Folgendes: Dauert die Ausstellung nur einige Minuten, so zeigt sich eine Wirkung von F bis über H hinaus, die den brechbarsten Strahlen entspricht. Dauert sie länger, z. B. 1 oder 2 Stunden, so tritt eine Wirkung von F bis nach D und E in dem Theile ein, wo die Lichtstrahlen an Intensität abnehmen, sodann eine andere von C nach A, welche dem leuchtenden Theile AC entspricht. Mit dieser Substanz erleiden also die Strahlen, welche die Zersetzung des Jodürs bewerkstelligen, die nämliche Absorption, wie die Lichtstrahlen von derselben Brechbarkeit.

Die von E. Becquerel über das blaue und andere gefärbte Gläser angestellten Versuche leiten alle auf den nämlichen Schluß, daß, wenn eine Substanz durch Absorption auf einen Theil des Licht-

spektrums wirkt, sie sich auch auf dieselbe Weise gegen den Theil von derselben Brechbarkeit des chemischen Spektrums verhalte, der auf eine empfindliche Substanz influirt, daß die Differenzen, welche da zu sein scheinen, nur davon herrühren, daß man nicht auf die relative Intensität der Wirkung dieser Theile der beiden Spektren in Beziehung auf ihre Maxima und auf die Größe des wirkenden Spektrums Rücksicht nimmt. Alle bis jetzt beobachteten Thatsachen suchen demnach zu beweisen, daß die chemischen Reaktionen und die leuchtenden Erscheinungen von einem einzigen und demselben Strahlen hervorgebracht werden, dessen Wirkungen nach der Natur des Körpers, auf den es wirkt, modificirt werden. Ist also ein gefärbter Schirm gegeben, so kann man die Wirkung wissen, die er auf eine gleichfalls gegebene empfindliche Substanz ausübt. Künstliche Lichter verhalten sich wie gefärbte Schirme.

Physische Gesetze der chemischen Strahlen.

Wir haben Alles ausführlich vorgetragen, was die Wirkung der Strahlen von verschiedener Brechbarkeit auf die Körper betrifft, welche unter dem Einflusse des Lichtes ihren chemischen Zustand verändern, weil diese Erscheinungen von einer großen Wichtigkeit sind und die verschiedenen Wirkungen erklären können, die man beobachtet, wenn diese Körper dem Einflusse der Sonnenstrahlen ausgesetzt werden.

Wir dürfen nicht vergessen, der Forschungen zu erwähnen, die man über die physischen Gesetze, denen diese Strahlen unterworfen sind, angestellt hat: diese Gesetze sind vollkommen dieselben mit denen der Lichtstrahlen von eben derselben Brechbarkeit. Da diese letzteren bekannt und in allen Werken über allgemeine Physik angegeben sind, so werden wir uns in dieser Beziehung in keine große Ausführlichkeiten

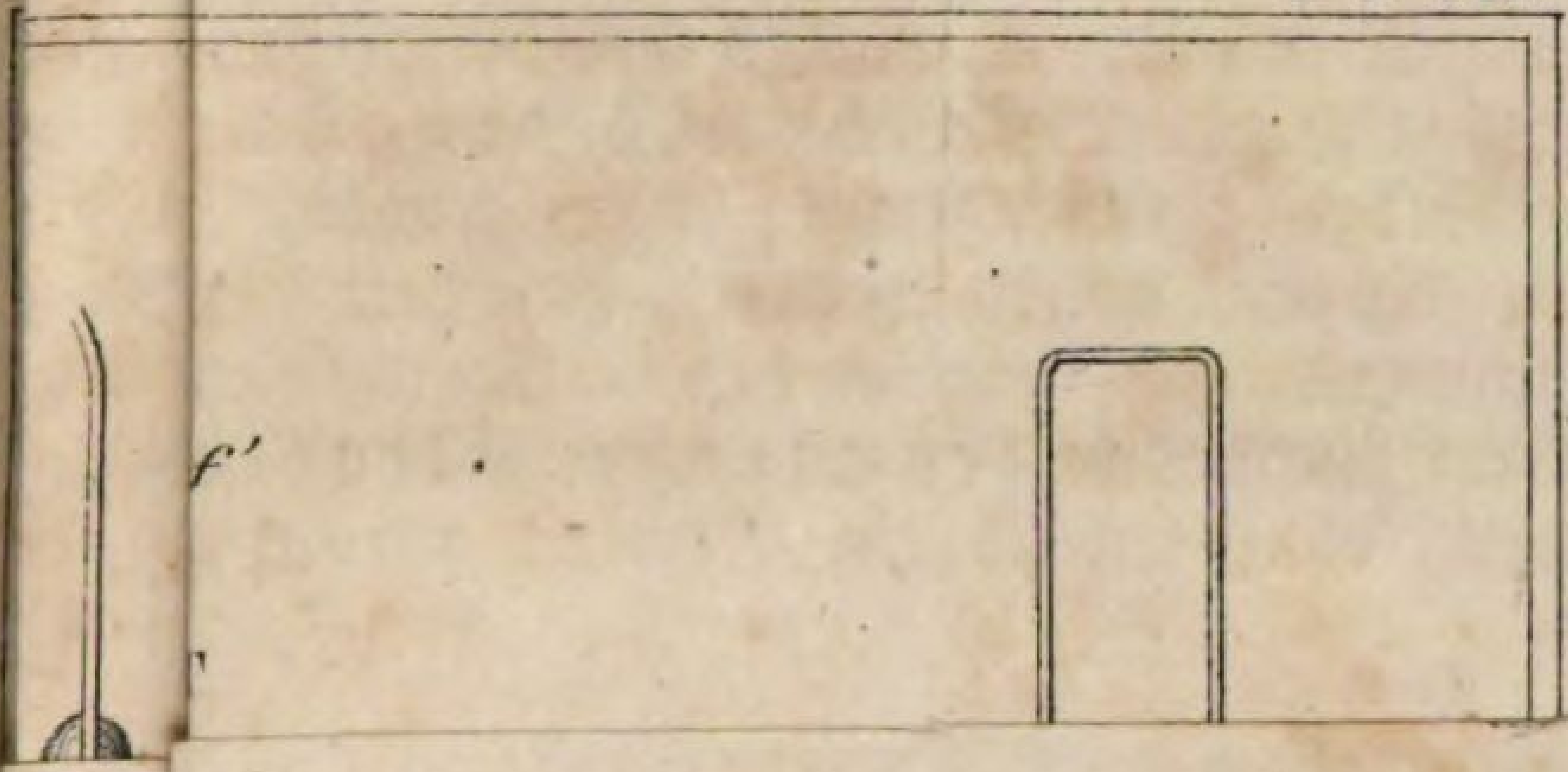
einlassen. Die chemischen Strahlen sind also den nämlichen Gesetzen der Reflexion und der Brechung unterworfen. Berard hat gezeigt, daß sie auch eine doppelte Brechung ganz wie die Lichtstrahlen erleiden, und Arago, daß sie wie die Lichtstrahlen von gleicher Brechbarkeit interferirten; endlich haben mehrere Physiker bewiesen, daß sie polarisirt werden und daß man auf einer chemisch empfindlichen Fläche alle farbige Ringe und Figuren erhalte, die von den Krystallen vermittelst der Lichtstrahlen hervorgebracht werden. Ueberdies ist es wahrscheinlich, daß sie bei ihrem Wirken auf eine chemisch empfindliche Fläche ausgelöscht werden, d. h. daß ihre Wirkung eben so vernichtet werden könne, wie bei den Lichtstrahlen, welche von den gefärbten Körpern absorbirt werden. Nachdem E. Becquerel das Dasein der Striche in dem chemischen Spektrum angezeigt hatte, so forderte ihn Arago auf, seine Versuche so zu wiederholen, daß er das Spektrum auf chemischen Substanzen auffange, die sich in andern Medien befänden, um zu erfahren, ob eine Veränderung der Geschwindigkeit in den Strahlen eine Verschiedenheit in der Lage der Striche herbeiführen würde. Sie wurden so wiederholt, daß man die eines Eindrucks fähigen Silbersalze in das Wasser brachte; die Lage der Striche war die nämliche wie in der Luft. Arago schloß daraus, daß die Geschwindigkeit keinen Einfluß auf diese Phänomene ausübe und daß, wenn das Emanationssystem richtig ist, die photogenischen Erscheinungen des Sonnenlichtes, mögen sie nun von sichtbaren oder unsichtbaren Strahlen herrühren, keiner an der Oberfläche der Eindrucks fähigen Schichte ausgeübten Wirkung zugeschrieben werden können und daß man in dem Inneren der Materie den Heerd dieser Wirkungsart suchen müsse. Nach diesem Systeme würden also die Strahlen in die empfindliche Schichte eindringen und in dem Inneren dieser

Schichte die Geschwindigkeit annehmen, die ihnen eigen ist, um die chemische Wirkung hervorzubringen. Wenn es sich aber in Beziehung auf die mannigfaltigen eines Eindrucks fähigen Substanzen, die in einer gewissen Tiefe der empfindlichen Schichte verschieden sind, so verhält, so könnten die Strahlen nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen und doch befinden sich die Striche der verschiedenen chemischen Spektren immer an denselben Stellen.

Aus der Gesammtheit der von E. Becquerel beobachteten Thatsachen kann man schließen, daß die leuchtenden, chemischen, phosphorischen Erscheinungen von einem und demselben Agens herrühren, dessen Wirkung nach der Natur der seinem Einflusse ausgesetzten empfindlichen Materie und der Modifikationsweise, für welche diese Substanz empfänglich ist, modificirt werde. Auf diese Art ist die Lichtempfindung auf der Netzhaut nur von kurzer Dauer; auf einer chemisch empfindlichen Substanz vernichten die Sonnenstrahlen das molekulare Gleichgewicht so, daß sie eine neue atomische Anordnung veranlassen; auf einer phosphoreszirenden Substanzen wirken die Strahlen nur so, daß sie auf einen Augenblick das molekulare Gleichgewicht und demnach den elektrischen Zustand der Partikelchen stören, der sich nach und nach wieder herstellt, während er ein Lichtausstrahlen veranlaßt. Die mannigfaltigen, in dieser Menge merkwürdigen, von der Wirkung der Sonnenstrahlen hervorgebrachten, beobachteten Erscheinungen rühren also von einer Verschiedenheit unter den empfindlichen Stoffen und nicht von der Modifikation des erzeugenden Agens her. Obgleich wir uns der Ausdrücke der leuchtenden, chemischen, Phosphoreszenz erzeugenden Strahlen bedient haben, um in jedem Falle den Theil der Sonnenstrahlen zu bezeichnen, der zu Erzeugung der leuchtenden, chemischen, oder phosphoreszirenden E-

scheinungen wirkt, so entkräften diese Benennungen die ausgesprochene Ansicht von dem Dasein eines und desselben Ausstrahlens in gar nichts. Man hat sie nur darum angenommen, um den Vortrag der Erscheinungen zu vereinfachen. Man kann sich also ferner der Ausdrücke leuchtender Strahlen u. s. w. bedienen, ohne irgend ein Gewicht darauf zu legen.

Pl. XI.



BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Becquerel, Antoine César,

Populäre Naturlehre mit besonderer Rücksicht auf die Chemie und verwandten Wissenschaften in neun Theilen

Bd.: 8

Stuttgart (1845)

Phys.g. 35 g-8
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10130715-7